UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Bruno Felipe Andrade Bezerra

Análise da Taxa de Desgaste de um revestimento nanométrico WC-CoCr/Ni-Cr depositado por HVOF.

Porto Alegre
Novembro, 2016

Bruno Felipe Andrade Bezerra

Análise da Taxa de Desgaste de um revestimento WC-CoCr/Ni-Cr

Projeto de Pesquisa do Trabalho de Diplomação a ser apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais

Orientador: Carlos Perez Bergmann **Coorientador/a: Matheus da Cunha**

Porto Alegre

Novembro, 2016

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Relação entre tamanho de partícula e tempo de moagem [16] 18

Figura 2: Colisão entre os corpos moedores e o material durante a moagem [15] 20

Figura 3: Refinamento do tamanho de grão com o tempo de moagem [15]. ... 21

Figura 4: Diagrama esquemático da formação de lamelas do revestimento sobre o substrato [19] 22

Figura 5: Classificação dos processos de aspersão térmica [20-] 23

Figura 6: Microestrutura típica de revestimentos aspergidos termicamente [22-].24

Figura 7: Representação esquemática do processo de aspersão térmica por HVOF [27]. 25

Figura 8: Modelos da forma que ocorrem o desgaste abrasivo. (a) grão abrasivos presos deslizam sobre a superfície menos dura; (b) grãos abrasivos livres entre as superfícies dura e macia [36]. 28

Figura 9: Mecanismo de desgaste por erosão [39]. 30

Figura 10: Mecanismo de desgaste por adesão [39]. 31

Figura 11: Perfil topográfico típico do caminho de desgaste após ensaio de pino sobre disco utilizando esfera como pino [40]. 35

Figura 12: Tamanho de cristalito do WC-CoCr em função do tempo de moagem. 44

Figura 13: Microestrutura da sessão transversal do revestimento da liga WC-CoCr-Ni-Cr com 5% de WC-CoCr comercial..... 45

Figura 14: Microestrutura da sessão transversal do revestimento da liga WC-CoCr-Ni-Cr com 5% de WC-CoCr processado por 3 horas. 45

Figura 15: Microestrutura da sessão transversal do revestimento da liga WC-CoCr-Ni-Cr com 5% de WC-CoCr processado por 6 horas. 46

Figura 16: Microestrutura da sessão transversal do revestimento da liga WC-CoCr-Ni-Cr com 5% de WC-CoCr processado por 12 horas..... 46

Figura 17: Coeficiente de atrito ao longo do ensaio tribológico para o revestimento comercial..... 48

Figura 18: Coeficiente de atrito ao longo do ensaio tribológico para o revestimento que teve o WC-CoCr processado por 3 horas. 49

Figura 19: Coeficiente de atrito ao longo do ensaio tribológico para o revestimento que teve o WC-CoCr processado por 6 horas. 49

Figura 20: Coeficiente de atrito ao longo do ensaio tribológico para o revestimento que teve o WC-CoCr processado por 12 horas. 50

Figura 21: Análise de raman realizada nas trilhas deixada pela esfera de alumina após o ensaio tribológico, para o revestimento comercial. 51

Figura 22: Análise de raman realizada nas trilhas deixada pela esfera de alumina após o ensaio tribológico, para o revestimento com WC-CoCr processado por 3 horas. 52

Figura 23: Análise de raman realizada nas trilhas deixada pela esfera de alumina após o ensaio tribológico, para o revestimento com WC-CoCr processado por 6 horas. 52

Figura 24: Análise de raman realizada nas trilhas deixada pela esfera de alumina após o ensaio tribológico, para o revestimento com WC-CoCr processado por 12 horas. 53

Figura 25: Rugosidade com o aumento do tempo de beneficiamento. 54

Figura 26: Taxa de desgaste com o aumento do tempo de beneficiamento. ... 56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do WC-CoCr comercial (Woka 3652)..... 38

Tabela 2: Composição química do Ni-Cr (Diamalloy 2001) 38

Tabela 3: Parâmetros de deposição do equipamento de HVOF..... 40

Tabela 4: Valores de microdureza dos revestimentos separados por região... 47

Sumário

1. INTRODUÇÃO **10**

2. OBJETIVOS **12**

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **13**

3.1. Nanotecnologia **13**

3.2. Moinho de alta Energia **14**

3.2.1. Tipos de Moinhos 15

3.2.2. Recipiente de Moagem 16

3.2.3. Velocidade de Moagem 17

3.2.4. Tempo de Moagem 17

3.2.5. Meios de Moagem 18

3.2.6. Razão entre a Massa de Corpos Moedores e a Massa de Pó 18

3.2.7. Porcentagem de Preenchimento do Recipiente de Moagem 19

3.2.8. Temperatura de Moagem 19

3.2.9. Mecanismo de Moagem de Alta Energia 19

3.3. Aspersão térmica **22**

3.3.1. Microestrutura de revestimentos aspergidos 23

3.3.2 *High Velocity Oxygen Fuel* (HVOF) 24

3.4. Tribologia **26**

3.4.1. Desgaste 27

3.5. Pós para o Revestimento **36**

3.5.1. Ni-Cr como revestimento 36

3.5.2. WC-Co como revestimento 37

4. MATERIAIS E MÉTODOS 38

4.1 Materiais 38

4.2 Métodos 38

4.2.1 Moagem de Alta Energia 38

4.2.2. Preparação das Ligas 39

4.2.3 Tamanho de Cristalito 39

4.2.4. Deposição dos Revestimentos 39

4.2.5. Microdureza 40

4.2.6. Microestrutura 40

4.2.7. Rugosidade 40

4.2.8. Desgaste Tribológico 41

4.2.9 Área do Sulco 41

4.2.10 Raman 41

4.2.10 Taxa de Desgaste 42

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 43

5.1. Tamanho de Cristalito 43

5.2. Microestrutura 44

5.3. Microdureza 46

5.4 Coeficiente de Atrito 47

5.5. Análise de Raman 50

5.6. Rugosidade 53

5.7. Taxa de Desgaste 54

5. CONCLUSÕES 57

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 59

8. ANEXOS 64

RESUMO

A indústria do petróleo tem muitos desafios, entre os principais estão o desenvolvimento de materiais com resistência a corrosão e ao desgaste. Os objetivos deste trabalho são a obtenção de um revestimento nanométrico e a análise da taxa de desgaste do mesmo. O revestimento foi uma mistura de 5% WC-CoCr (usado na forma comercial e moído nos tempos de 3, 6 e 12 horas) em uma matriz Ni-Cr. O revestimento foi depositado por HVOF (*High Velocity Oxygen Fuel*). Foram feitos ensaios tribológicos, perfilometria, rugosidade, microdureza e Raman. O beneficiamento do WC-CoCr, no tempo de 6 horas, aumentou a resistência ao desgaste, assim como sua adição em uma matriz Ni-Cr.

Palavras-chave: Revestimento; Resistência ao Desgaste; Tribologia; HVOF.

1. INTRODUÇÃO

A demanda mundial de barris de petróleo para o ano de 2016 foi de 96,3 milhões de barris por dia [1]. Em janeiro de 2016, o Brasil produziu com uma taxa de 2,353 milhões de barris de petróleo por dia [2]. Tal demanda e capacidade, justificam investimentos necessários para esse setor, no qual o Brasil tem grande potencial.

Na indústria do petróleo se tem muitas perdas devido à corrosão e ao desgaste. Revestimentos Ni-Cr são comumente usados para proteção corrosiva em sistemas hidráulicos utilizados em instalações de extração de petróleo *offshore* [3]. Porém, algumas destas peças, tais como pistões hidráulicos, são expostos à degradação combinada por desgaste deslizante e corrosão (tribocorrosão). Em tal situação, as ligas de Ni-Cr sofrem alta taxa de desgaste, essencialmente devido as suas propriedades tribológicas pobres [4].

Revestimentos de WC-CoCr fornecem revestimentos duros e densos com boa adesão e resistência contra o desgaste, sendo amplamente utilizados em aplicações contra o desgaste [5].

Viu-se que Ni-Cr e WC-CoCr possuem propriedade ótimas, porém especificas, e não se tem na literatura estudos das propriedades desses revestimentos quando usados em conjunto. Fato que justifica estudos abrangendo o tema.

Os pós de cermet, constituídos de carbonetos e ligantes metálicos, são altamente adequados para a deposição por *High Velocity Oxygen Fuel* (HVOF), pois altas velocidades e baixas temperaturas envolvidas não provocam a fusão de carbonetos, diminuindo a sua degradação térmica. Deste modo, os pós à base de carboneto, tais como WC-CoCr e Cr_3Cr_2-Ni-Cr, são os melhores candidatos para aplicação utilizando HVOF, sendo esse método, uma escolha adequada para este trabalho [5].

Trabalhando-se em escala nanométrica, pode-se conseguir um aumento de desempenho com o tamanho reduzido de grão, justificando para este trabalho a moagem do WC-CoCr [6-]. Com isso, percebe-se a relevância do desenvolvimento de revestimentos nanométricos depositados por HVOF para resistência ao desgaste.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é sintetizar e aplicar por HVOF um nanocompósito de WC-CoCr/Ni-Cr para uso de revestimento protetor contra o desgaste, com aplicação em equipamentos da indústria de petróleo. O compósito foi obtido por moagem de alta energia do WC-CoCr, sendo disperso em uma matriz de Ni-Cr. Para a realização deste trabalho, os seguintes objetivos específicos são designados:

- Obtenção de revestimentos por aspersão térmica hipersônica (HVOF), empregando os materiais produzidos por moagem de alta energia.
- Avaliação de taxa de desgaste do revestimento pelo tempo de beneficiamento do WC-CoCr.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nanotecnologia

Nanotecnologia estuda, na escala de 1 a 100 nanômetros, os processos, materiais e produtos. Sua aplicação vem crescendo em diversas áreas, tais como alimentícia, eletrônica, farmacêutica, biotecnológica, cosmética, médico-hospitalar, agrícola e de segurança nacional [7 e 8].

No final do século XX, o estudo de materiais ganhou extrema importância, trazendo promessas de verdadeira revolução de costumes, fomentando a imaginação da indústria e do o público em geral [9].

Com constantes e crescentes investimentos na área de materiais, a impulsão do mercado mundial aumenta o consumo de produtos e processos voltados para esta área. Esse campo da ciência encontra-se em desenvolvimento, devido a investimentos de grande apoio financeiro, liderados por Estados Unidos, seguidos da Alemanha e Japão.

O tamanho de partícula dos materiais tem grande influência sobre suas propriedades. Assim, as principais propriedades dos materiais (óticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas, etc.) apresentam-se a partir de um dado tamanho de crítico. Logo, quando realizamos a diminuição do tamanho de partícula, abaixo do tamanho crítico, estas propriedades se tornam diferenciadas. [9].

O tamanho crítico provavelmente será diferente para cada propriedade em um mesmo material. Por exemplo, o tamanho crítico para propriedades óticas em determinado nanomaterial pode ser de 20 nm, enquanto que, para propriedades magnéticas, pode ser de 80 nm. Além do tamanho crítico, as propriedades do material também dependem do formato das mesmas. Assim, nanopartículas esféricas com diâmetro de 5

nm têm propriedades diferentes daquelas encontradas para o mesmo material, mas com formato de bastão de 5 nm de comprimento. Estas reflexões abrem um leque de novas possibilidades: através da manipulação do tamanho de partícula, pode-se obter novos materiais, com novas propriedades e possibilidades de utilização [9].

3.2. Moinho de alta Energia

O processo de Moagem de Alta Energia (MAE) funciona de forma que misturas de pós de diferentes metais são moídas simultaneamente para obtenção de uma liga homogênea, em função da transferência de massa [10]. É uma técnica simples com alto poder de síntese de materiais, possuindo vantagens únicas. Destaca-se a extrema facilidade para obtenção de nanoestruturas, possibilidade de adição de grande fração volumétrica de reforço em um compósito e facilidade de consolidação do pó moído. Também pode ser utilizada em síntese de ligas amorfas com altas estabilidades térmicas [11 e 12], em materiais nanocompósitos e nanocristalinos [12 e 13]. Ainda possui aplicação na obtenção de dispersões finas de óxidos para produção de superligas reforçadas [14], bem como na obtenção de materiais duros e refratários, como nitretos e carbetos [12].

O processo foi desenvolvido a partir de longa pesquisa para produção de superliga de níquel resistente a altas temperaturas, com aplicação em turbinas de gás. A técnica recebeu o nome de *Mechanical Alloying* (MA), termo mais usado na literatura, sendo denominação de misturas de pós (de diferentes metais ou ligas/compostos) moídas juntas em moinho de alta energia, ocorrendo transferência de material para a formação de um material homogêneo. Porém, quando pós com composição uniforme (muitas vezes estequiométrica) como metais puros, intermetálicos ou ligas, são processados em moinho de alta energia e não ocorre transferência de material na homogeneização, o processo é

denominado *Mechanical Milling* (MM). As vantagens da MM em relação a MA estão no menor tempo de moagem, uma vez que os pós já se encontram ligados e apenas uma redução no tamanho de partícula e/ou outras transformações necessárias são induzidas mecanicamente, além de redução da oxidação, visto que o tempo de processamento é reduzido [15].

A *mechanical alloying* tem sido empregada na produção de grande variedade de produtos, principalmente devido aos seguintes atributos [15]:

- Produção de partículas de segunda fase (usualmente óxidos) finamente dispersas;
- Extensão do limite de solubilidade sólida;
- Refinamento do tamanho de grão até a escala nanométrica;
- Síntese de novas fases cristalinas e quase cristalinas;
- Desenvolvimento de fases amorfas (vítreas);
- Desordenamento de intermetálicos ordenados;
- Possibilidade de formação de ligas de elementos de difícil miscibilidade;
- Indução de reações químicas a baixas temperaturas.

3.2.1. Tipos de Moinhos

A técnica de moagem de alta energia para fabricação de pós através de MA tem grande diversidade de tipos de equipamentos. Estes se diferenciam pela capacidade, eficiência de moagem, energia de impacto dos corpos moedores e possibilidade de controle da temperatura de moagem. Os mais populares na realização de experimentos com MA são: moinho vibratório, *atritor* e planetário. Os moinhos vibratórios são muito utilizados em laboratórios para cominuição e síntese de materiais por MAE. O ciclo imita o formato de um oito, combinando movimentos

laterais e movimentos para frente e para trás. A cada repetição do ciclo, ocorre colisão das bolas entre si e na parede do jarro, não só moendo o material, como também realizando sua mistura. Pode-se moer pequena quantidade de material (entre 10 a 20 g) a cada vez. A velocidade dos corpos moedores é alta (na ordem de 5m/s) e a força de impacto é elevada em razão da amplitude (aproximadamente 50 mm) e da velocidade (1200 rpm).

O moinho planetário recebe esse nome devido à similaridade com o movimento dos planetas, ocorrendo movimentação do disco de suporte e rotação do jarro no próprio eixo. O movimento combinado rotação/translação produz força centrífuga, responsável pela interação dos corpos moedores entre si e paredes do jarro. O choque dos corpos moedores entre si intensifica o efeito do impacto consideravelmente. Apesar da alta velocidade linear dos corpos moedores nesse tipo de moinho contrastada a de moinhos vibratórios, a freqüência de impacto é muito menor. Por essa razão, os moinhos planetários são considerados de baixa energia de moagem quando comparados a moinhos vibratórios.

O moinho *atritor* é composto por cilindro vertical com eixo central, possuindo hastes horizontais distribuídas ao longo do comprimento desse eixo. Este moinho tem capacidade de moer grandes quantidades de material de cada vez (de 0,5 a 40 kg). A velocidade do meio de moagem é muito menor (em torno de 0,5 m/s) do que a de moinhos planetários e vibratórios e, conseqüentemente, a energia de moagem é baixa [10].

3.2.2. Recipiente de Moagem

Sendo o material do recipiente diferente do material moído, este pode ser contaminado, ocorrendo desprendimento do material do jarro e incorporação ao material moído, em razão dos impactos ocorridos entre esferas moedoras e paredes do recipiente. Porém poderá ocorrer a alteração da composição química do pó se os materiais forem iguais [10].

Os materiais mais utilizados nos jarros de moagem são aço inoxidável, aço temperado, aço ferramenta e WC-Co. Materiais como alumina, ágata, ítria estabilizada com zircônia, titânio e porcelana são utilizados em casos específicos.

3.2.3. Velocidade de Moagem

A velocidade de rotação do moinho está diretamente relacionada à energia transferida ao material a ser moído. Porém, o aumento da velocidade provoca limitações na velocidade máxima a ser empregada, chamada de velocidade crítica. Com velocidades ultrapassando a velocidade crítica, materiais moídos aderem às paredes do recipiente e não exercem força de impacto no material. Assim, a velocidade máxima de trabalho deve ser próxima à velocidade crítica, para que os corpos moedores caiam da maior altura possível e produzam a máxima energia de impacto.

3.2.4. Tempo de Moagem

O tempo de moagem tem extrema importância no processo, sendo uma das variáveis de maior relevância. Para determinação do tempo de moagem, devem-se levar em conta outras variáveis do processo, como intensidade de moagem, temperatura e sistema a ser moído. Fases indesejáveis e aumento do nível de contaminação são mais fáceis de ocorrer quando se tem longos tempos de moagem.

Longas horas de moagem nem sempre proporcionam a obtenção de pós muito finos. Na maior parte dos casos, longo tempo de moagem tem pouco efeito no tamanho de grão como mostra a Figura 1[16].

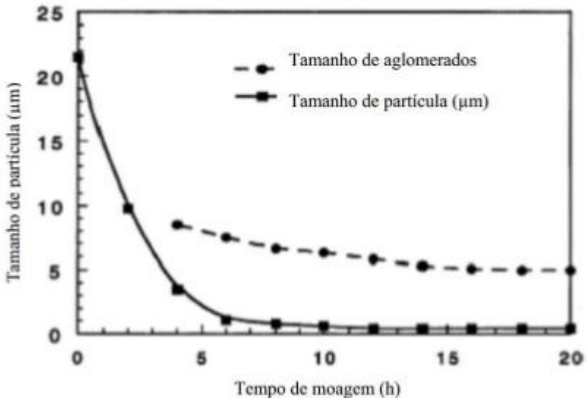


Figura 1: Relação entre tamanho de partícula e tempo de moagem [16]

3.2.5. Meios de Moagem

No meio de moagem, quanto maior for o tamanho das esferas moedoras, maior será a transferência de energia de impacto para as partículas do pó, aumentando a eficiência do meio de moagem. Assim, tem-se relação direta entre tamanho do meio de moagem e transferência de energia de impacto.

Normalmente é utilizado um único tamanho de meio de moagem, porém, estudos mostram que energias de colisão maiores são obtidas com tamanhos diferentes [17 e 18].

É recomendável o uso de corpos moedores e jarros fabricados de mesmo material, para diminuição de riscos de contaminação cruzada do material moído. Para isso, os mais comumente usados são: aço inoxidável, aço temperado e WC-Co.

3.2.6. Razão entre a Massa de Corpos Moedores e a Massa de Pó

A razão entre a massa de corpos moedores e a massa de pó é uma das variáveis que precisa de estudo, para redução de tempo necessário na obtenção de determinada fase no material moído. Quanto maior for essa razão, menor será o tempo requerido. Com o aumento da

proporção de esferas, temos o aumento do número de colisões por unidade de tempo e conseqüentemente mais energia é transferida para as partículas do pó [10]

3.2.7. Porcentagem de Preenchimento do Recipiente de Moagem

Uma vez que a moagem das partículas ocorre devido à força de impacto exercida sobre elas, é necessário que haja espaço suficiente para as bolas e o pó moverem-se livremente no recipiente de moagem. Se a quantidade de bolas e pó for muito pequena, a taxa de produção será muito baixa. Por outro lado, se a quantidade for grande, não haverá espaço suficiente e a energia de colisão será menor. Geralmente utiliza-se menos de 50% da capacidade do container [10].

3.2.8. Temperatura de Moagem

Um dos parâmetros de grande importância da moagem de alta energia é a temperatura. Como a difusão é diretamente relacionada à formação de fases cristalinas, fases amorfas, soluções sólidas, intermetálicos e materiais nanoestruturados, a temperatura é um importante fator, pois tem grande influência sobre a difusão. Se a temperatura gerada for alta, a alta difusividade associada levará a processos que resultarão em recuperação e recristalização. Assim ocorrerá a formação de uma fase estável, como por exemplo, um intermetálico. Porém, se a temperatura for baixa, a recuperação será menor e uma fase amorfa (ou nanocristalina) será formada [15].

3.2.9. Mecanismo de Moagem de Alta Energia

Ao longo do processo de moagem de alta energia as partículas de pó sofrem constantemente, em um ciclo repetitivo, achatamento,

soldagem a frio, fratura e novamente outra soldagem a frio. Estima-se que uma em torno de 1000 partículas com peso de 0,2 mg são aprisionadas durante cada colisão (Figura 2). As partículas de pó são deformadas plasticamente devido à força do impacto, levando ao encruamento e fratura. Na ausência de forças fortes de aglomeração os fragmentos gerados por esse mecanismo tendem a continuar a diminuição do tamanho do pó, predominando nesse estágio a fratura sobre a soldagem a frio. Continuando com o impacto entre os corpos moedores e as partículas, estas são constantemente refinadas, porém o tamanho de partícula continua o mesmo. Consequentemente, as distâncias interlamelares diminuem e o número de lamelas aumenta em cada partícula [10].

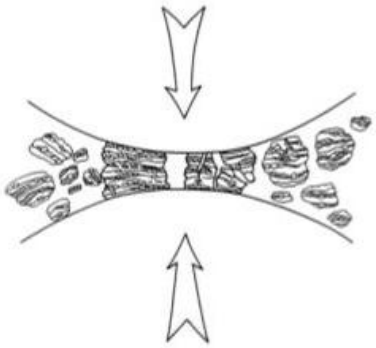


Figura 2: Colisão entre os corpos moedores e o material durante a moagem [15]

Após um tempo é atingido o equilíbrio estacionário, ocorrendo simultaneamente a taxa de soldagem que aumenta o tamanho médio das partículas, e a taxa de fratura, que compete para a diminuição do tamanho médio das partículas do compósito. Ocorrendo neste estágio um estreitamento da distribuição do tamanho de partícula, pois os fragmentos grandes tendem a reduzir seu tamanho e as partículas pequenas tendem a crescer, pela aglomeração de partículas.

O tempo específico requerido para desenvolver uma determinada estrutura em um sistema será função do tamanho de partícula inicial e das características dos ingredientes, assim como do equipamento utilizado e dos parâmetros de operação do equipamento. Em muitos casos a taxa de refinamento da estrutura interna (tamanho de partícula, tamanho de cristalito, espaçamento interlamelar, etc.) é uma função aproximadamente logarítmica com o tempo de processamento sendo que o tamanho inicial das partículas é relativamente importante. Logo com o transcorrer de poucos minutos de moagem é possível tornar o espaço interlamelar pequeno e o tamanho de cristalito (ou grão) é refinado a dimensões nanométricas, como observado na Figura 3. Devido a essa facilidade, em sintetizar materiais nanoestruturados, moagem de alta energia tornou-se de grande importância para produzir materiais nanocristalinos.

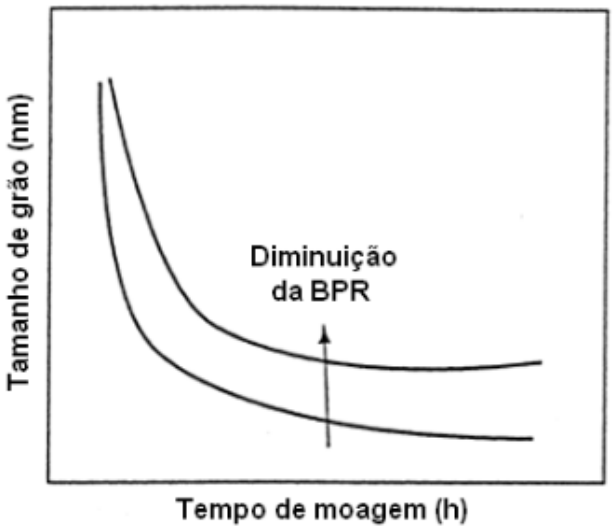


Figura 3: Refinamento do tamanho de grão com o tempo de moagem [15].

3.3. Aspersão térmica

A aspersão térmica abrange um grande um grupo de processos de fabricação, onde ocorre a deposição das camadas de partículas fundidas, semi-fundidas ou sólidas sobre um substrato. A deposição é feita através da injeção do material na forma de pó, arame ou vareta na fonte de calor (combustão de gases, arco elétrico ou plasma). As partículas são aceleradas pela expansão dos gases e projetadas com alta velocidade no substrato, causando uma alta energia de impacto e resfriando rapidamente, produzindo um revestimento com várias camadas de finas partículas sobrepostas. [19]

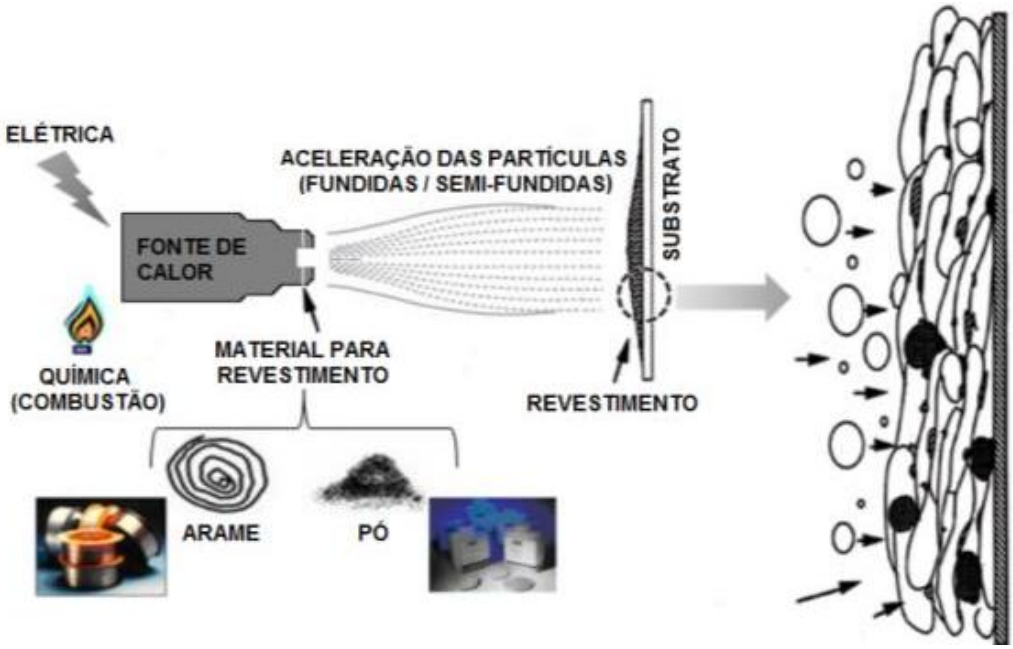


Figura 4: Diagrama esquemático da formação de lamelas do revestimento sobre o substrato [19]

A Figura 5 mostra a classificação dos processos de aspersão térmica de acordo com a fonte de energia, que pode ser química ou elétrica. Os métodos de deposição mais freqüentemente utilizados são plasma spray e *High Velocity Oxygen Fuel* (HVOF). Neste trabalho, será abordado o método de HVOF.

.

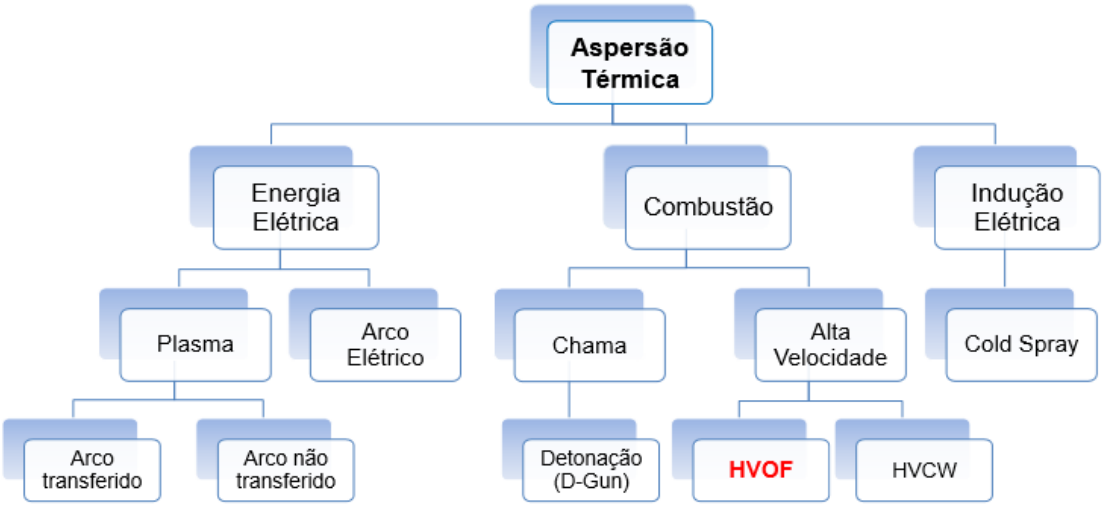


Figura 5: Classificação dos processos de aspersão térmica [20]

3.3.1. Microestrutura de revestimentos aspergidos

A microestrutura típica de revestimentos aspergidos termicamente é apresentada na Figura 6. Ao colidirem contra o substrato, as partículas aspergidas tornam-se aplainadas e aderem às irregularidades da superfície que encontram, formando uma estrutura lamelar com poros, partículas não fundidas e inclusões de óxidos [21].

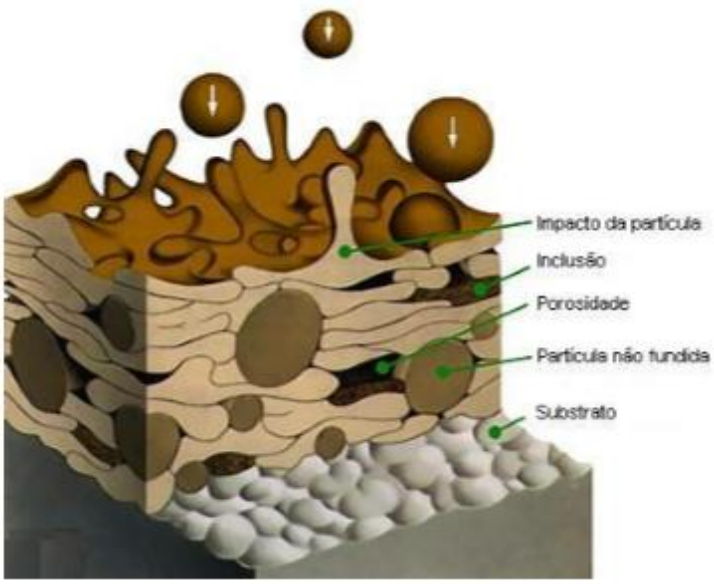


Figura 6: Microestrutura típica de revestimentos aspergidos termicamente [22].

A quantidade de poros nos revestimentos aspergidos termicamente depende do processo de aspersão, da velocidade e distribuição de tamanho das partículas, e da distância entre a pistola e o substrato. A porosidade dos revestimentos obtidos por aspersão térmica é tipicamente menor do que 5% por volume [23]. A porosidade afeta diretamente a condutividade elétrica e térmica, diminui a coesão das camadas e sua aderência ao substrato.

3.3.2 *High Velocity Oxygen Fuel* (HVOF)

O método HVOF é um sistema de aspersão térmica utilizando a combustão dos gases, como o hidrogênio ou um combustível líquido, por exemplo, o querosene. Uma mistura de combustível e oxigênio atomizam dentro da área de combustão. O processo propulsiona as partículas à velocidades supersônicas antes do impacto sobre o substrato. Uma das

regras básicas de aspersão é que a alta pressão de combustão está diretamente relacionada com a alta velocidade do gás, a alta velocidade de partículas resulta em uma alta qualidade do revestimento [25].

A grande vantagem do HVOF em relação aos demais processos de aspersão térmica, como por exemplo, o plasma, é a alta velocidade alcançada pelas partículas e as baixas temperaturas envolvidas, o que minimiza os danos ao revestimento e ao substrato. Os revestimentos encontram-se fortemente aderidos ao substrato e apresentam elevada densidade, baixa porosidade e reduzida decomposição química, especialmente os revestimentos com base WC [26].

No entanto, o sistema HVOF não tem um alto controle sobre a temperatura da fase gasosa e, consequentemente, a temperatura da fase de partículas. Além disso, no sistema de HVOF, alteração desejável da temperatura pode causar uma alteração indesejável em outras características. Uma diminuição da taxa de fluxo de massa reagente pode causar uma pequena desejável redução na temperatura das partículas, mas uma diminuição indesejável drástica da velocidade. Além disso, a redução do índice / oxigênio combustível pode reduzir a temperatura, produzindo oxigênio não queimado e, portanto, aumenta o teor de óxido de revestimento [26].

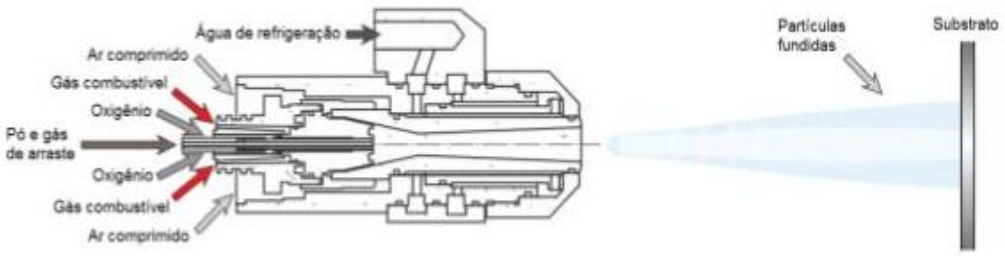


Figura 7: Representação esquemática do processo de aspersão térmica por HVOF [27].

3.4. Tribologia

Tribologia é definida como a ciência e a tecnologia da interação entre superfícies com movimento relativo entre si e dos fenômenos que disso decorrem, abrangendo também a ciência do atrito, desgaste e lubrificação, e lida com os aspectos físicos, mecânicos, metalúrgicos e químicos do movimento relativo [28].

A tribologia é crucial para máquinas modernas que usam superfícies deslizantes e rolantes. Exemplos de atrito produtivo são freios, embreagens, rodas motrizes em trens e automóveis, parafusos e porcas. De acordo com algumas estimativas, as perdas resultantes da falta de conhecimento tribológico tendem a crescer. O objetivo da pesquisa em tribologia é a minimização e eliminação de perdas resultantes da fricção e do desgaste em todos os níveis de tecnologia. A pesquisa em tribologia leva a uma maior eficiência da planta.

Nos anos 1800, a tribologia foi importante em inúmeras aplicações industriais, por exemplo, ferrovias, automóveis, aeronaves e o processo de fabricação de componentes de máquinas. Alguns dos componentes da máquina tribológicos utilizados nestas aplicações incluem rolamentos, vedações, engrenagens e corte de metal. Desde a década de 1980, outras aplicações incluem dispositivos de armazenamento magnético e sistemas micro / nanoelectromecânicos, bem como produtos biomédicos e de beleza. Desde os anos 2000, estruturas e materiais bioinspirados, alguns dos quais são ecológicos, foram desenvolvidos e explorados para diversas aplicações [29].

Existem hoje atualmente quatro divisões principais [30]:

- Mecânica dos Sólidos: Foco na matemática das tensões e temperaturas de contato, frequentemente aborda modelos de atrito e desgaste em componentes mecânicos específicos.

- Mecânica dos fluidos: Estuda a matemática e os fenômenos envolvidos no comportamento de lubrificantes líquidos entre superfícies em movimento relativo.
- Ciência dos materiais: Estudo dos mecanismos atômicos e de microescala que provocam o desgaste ou a degradação das superfícies.
- Química: Ênfase na reatividade entre lubrificantes e superfícies sólidas.

  Na área da tribologia dos materiais as três grandes áreas estudadas são: o desgaste, o atrito e a rugosidade [31].

3.4.1. Desgaste

O desgaste é definido como a perda progressiva de material da superfície de um corpo sólido devido à ação mecânica, isto é; o contato e movimento relativo de um corpo sólido contra um corpo sólido, líquido ou gasoso [32].

Para sistemas de desgaste compreendidos por deslizamento são descritos quatro modos de desgaste [33 e 34]:

- Desgaste adesivo
- Desgaste abrasivo
- Desgaste por fadiga
- Fadiga superficial.

. 3.4.1.1. Desgaste Abrasivo

O desgaste abrasivo ocorre quando partículas ou protuberâncias duras movimentam enquanto são forçadas contra uma superfície [35]. A Figura 8 mostra dois tipos de desgaste abrasivo. O primeiro tipo de desgaste acontece em processos de lixamento e usinagem, a superfície dura é o agente de abrasão das duas superfícies de fricção (abrasão de

dois corpos). O segundo tipo de desgaste acontece, por exemplo, em polimento com pasta diamantada, o agente de abrasão é um terceiro corpo (abrasão de três corpos), e consiste geralmente de partículas abrasivas pequenas, soltas entre as superfícies suficientemente duras para desgastar uma das superfícies ou ambas. [36]

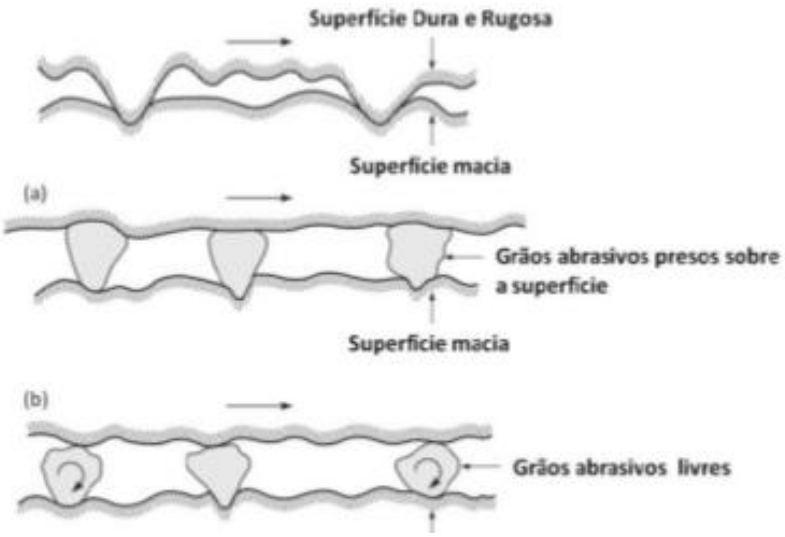


Figura 8: Modelos da forma que ocorrem o desgaste abrasivo. (a) grão abrasivos presos deslizam sobre a superfície menos dura; (b) grãos abrasivos livres entre as superfícies dura e macia [36].

Um material só consegue danificar ou arranhar o outro material se sua dureza for maior e sua taxa de desgaste não é inerente ao material [36-]. Esta é dependente de características de cada superfície, da presença de abrasivos entre elas, da velocidade de contato, da pressão exercida e de outras condições ambientais [37].

O fenômeno de abrasão quando ocorrido não é capaz de triturar o abrasivo, acontecendo um fenômeno de abrasão de baixa tensão. Formam-se ranhuras superficiais e a deformação subsuperficial é muito baixa ou inexistente, não encruando o material, em razão da baixa carga.

Em tensões elevadas, quando acontece o trituramento do abrasivo, ocorre o fenômeno de desgaste abrasivo de alta tensão. Resultando em uma maior deformação subsuperficial e um maior endurecimento mecânico. As ranhuras aparecem mais profundas e se tem deformação plástica.

O desgaste abrasivo do tipo *gouging* ou goivadura é um desgaste que ocorre em alta tensão, mas com deformação e formação de ranhuras e marcas mais acentuada. Há características de fadiga presente, pois o arrancamento de cavacos ocorre com a repetição dos carregamentos. Ocorre em componentes com forte solicitação mecânica e impactos, como martelos de pulverizadores e moinhos de rolos.

Quando se usa o polimento, se tem uma forma bastante suave de desgaste, com características abrasivas, mas também de corrosão de outros mecanismos. Sem evidências visuais de ranhuras, fratura ou deformação plástica superficial [10].

3.4.1.2. Desgaste Erosivo

Erosão é definida como a perda progressiva de material original de uma superfície sólida devido à interação mecânica entre esta superfície e um fluido, um fluido multicomponente, ou partículas líquidas ou sólidas impactantes (Figura 9) [38].

Este tipo de desgaste se manifesta pela redução ou afinamento dos componentes, marcas macroscópicas que seguem a linha de fluxo do fluido atuante, aumento da rugosidade da superfície, ausência de ranhuras, direcionadas como abrasão, e em alguns casos, surgimento de um padrão ondulatório na superfície [35]. A extensão do desgaste depende de dois parâmetros: o número e da massa das partículas incidentes e sua velocidade de impacto [37].

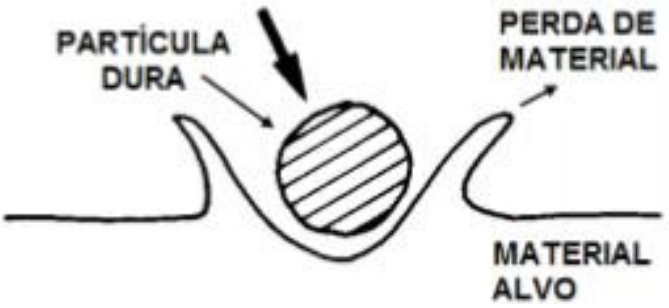


Figura 9: Mecanismo de desgaste por erosão [39].

Materiais dúcteis sofrem desgaste por um processo de deformação plástica, no qual o material é removido pelo deslocamento ou ação de corte da partícula erodente, enquanto os materiais frágeis são removidos pela formação e intersecção de trincas que divergem do ponto de impacto da partícula erodente. A forma, das partículas abrasivas, também afeta a taxa de desgaste. Partículas achatadas acarretam em uma deformação mais localizada e por isso terão taxas de desgaste maiores do que partículas arredondadas [38].

O que diferencia os mecanismos de erosão e abrasão é o modo de incidência entre as partículas. A erosão por partículas sólida aborda um volume de partícula sólida colidindo e rebatendo sobre uma superfície parada, com força provocada pela desaceleração das partículas, enquanto a abrasão está associado ao deslizamento de partículas sob ação de uma força externa. A principal dificuldade de diferenciação ocorre quando há incidência de um fluido muito denso em partículados, que acaba deslizando sobre a superfície e provocando desgaste da mesma forma que na abrasão.

3.4.1.3. Desgaste Adesivo

Desgaste adesivo é definido quando ocorre a transferência de material de uma superfície para outra sob carga e movimento relativo causado pela soldagem no estado sólido (Figura 10). Pelo surgimento e subsequente fratura desde ponto soldado, partículas de uma superfície fiquem aderidas na outra temporariamente ou permanente [26].

A presença ou ausência de filmes, como óxidos ou lubrificantes na superfície de contato entre os componentes faz com que a taxa de remoção dos materiais seja severa ou não. Na aplicação de cargas baixas ocorre um equilíbrio na formação de novos óxidos e a remoção do mesmo, dessa forma haverá uma baixa taxa de desgaste. Já em cargas elevadas, essas atuam com força suficiente para romper ou remover a camada de óxido de maneira mais rápida do que a formação de nova camada, ocorrendo contato entre duas superfícies metálicas e por consequência o fenômeno de adesão.

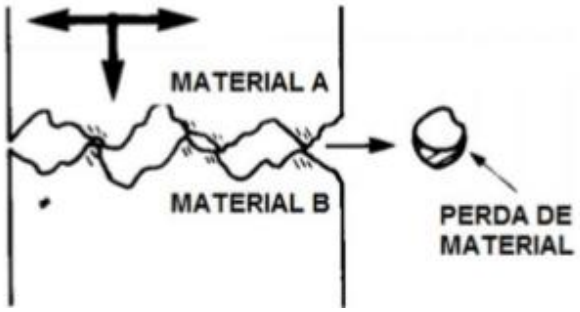


Figura 10: Mecanismo de desgaste por adesão [39].

Em materiais polifásicos a presença de fases ou partículas muito duras em uma matriz mais macia pode provocar o desgaste da outra superfície em contato. Lubrificação é uma solução eficiente para reduzir o

desgaste adesivo, por isolar as superfícies e diminuir o contato entre elas ou por fomentar a formação de óxidos que reduzem o atrito [14].

O *galling* é uma forma severa de desgaste adesivo, caracterizada por transferência de massa e danos macroscópicos. Ocorre com maior facilidade quando é facilitada em cargas elevadas e ausência de lubrificação. Materiais dúcteis são mais propensos a este mecanismo, já que há grande deformação plástica das asperidades antes que haja a fratura do fragmento deformado.

O desgaste por *fretting* é verificado em superfícies em contato projetadas para serem estáticas, mas que realizam movimentos oscilatórios e de baixa amplitude, normalmente produzidos por vibração [33].

O modo de falha por desgaste oxidativo acontece quando superfícies em deslizamento reagem com o oxigênio do meio, gerando filmes de óxidos. Se estes óxidos forem efetivos em isolar uma superfície da outra, a taxa de desgaste será baixa, pois estará evitando os mecanismos de adesão, e o desgaste ocorrerá pela remoção de partículas como debris da camada. Sua ocorrência é comum em deslizamento sem lubrificação de metais, e é associada à alta temperatura local que se atinge em pontos de contato e asperidades na superfície. Mesmo em sistemas que o contato ocorre em temperatura ambiente, o desgaste oxidativo pode ocorrer pelo aumento de temperatura causado pelo deslizamento, já que velocidades moderadas já são capazes de provocar a elevação desta a níveis suficientes. Pode ocorrer a seguinte sequencia de eventos: o óxido se forma em um ponto do metal exposto por um contato com a outra superfície, é removido por um contato posterior, ocorre nova formação de óxido, e assim sucessivamente, gerando partículas de debris. Outro modelo sugere que ilhas de óxidos se formam, ao atingirem um tamanho crítico, se desprendem da superfície. O surgimento de camadas de óxidos geralmente é benéfico, pois a proteção dos filmes diminui as taxas de

desgaste. No entanto, se houver acúmulo de partículas de desgaste, o mecanismo pode evoluir para desgaste abrasivo, acelerando o dano superficial [37].

3.4.1.4. Desgaste por Fadiga

O desgaste por fadiga é se baseia na remoção de partículas removidas por fadiga causada por variações cíclicas de tensões [28]. Com esforços repetitivos ocorre a iniciação e propagação de trincas no material, ocorrendo para este tipo de desgaste na superfície ou logo abaixo dela, acarretando em fratura e desprendimento de partículas. A classificação do desgaste por fadiga é separado em três tipos:

- *Pitting*: Formação de cavidades na superfície. Isto ocorre pela formação de trincas subsuperficiais causadas por deslizamento ou rolamento repetitivo. O crescimento da trinca produz uma fratura localizada.
- *Spalling* ou lascamento: É a fratura e remoção de material da superfície na forma de escamas. Ocorre pelo mesmo mecanismo do *Pitting*, porém de forma mais severa.
- *Brinelling*: Dano superficial que surge por carga excessiva em um elemento estacionário. O dano consiste em deformação plástica, e ocorre em um único evento.

3.4.1.5. Desgaste por Deslizamento

O desgaste por deslizamento é definido com o desgaste entre duas superfícies sólidas que deslizam entre si na ausência de partículas abrasivas. É de difícil ocorrência, pois o deslizamento pode liberar partículas que provocariam o desgaste abrasivo, é um modo de contato atuante. Existem duas divisões para o desgaste por deslizamento: lubrificado e a seco (com e sem lubrificação) [35 e 37].

No desgaste a seco as principais variáveis envolvidas são as tensões e cargas aplicadas, as temperaturas e os fenômenos oxidativos. A complexidade deste sistema se deve ao fato destas três variáveis se influenciarem mutuamente e também sofrerem influência da carga e da velocidade de deslizamento. Uma carga maior leva a maiores tensões, o que resulta em maior dano superficial. A carga e a velocidade de deslizamento influenciam a temperatura, já que ambos controlam a energia dissipada na interface. A velocidade de deslizamento também regula a troca de calor: em baixas velocidades o calor é conduzido para fora do sistema rapidamente e consequentemente a temperatura se manterá baixa, e em altas velocidades somente haverá condução limitada e a temperatura irá subir, causando maior reatividade da superfície e reduzindo a resistência mecânica de asperidades e pontos de contato [12].

3.4.1.5.1. Medidas de Desgaste por Deslizamento e de Atrito

O desgaste é medido pelo volume deixado na trilha deixada pela esfera do pino na amostra ao final do ensaio. O atrito é medido durante o ensaio. A Figura 11 mostra uma típica sessão transversal após um ensaio mostrando a área deixada pela esfera do pino.

Um sensor de carga é acoplado ao equipamento e esse por sua vez mede a força de atrito a partir da carga aplicada enquanto o ensaio está em andamento. Outros parâmetros que influenciam nesse ensaio são a velocidade e a temperatura de contato, que influenciam diretamente no desgaste dos materiais em contato.

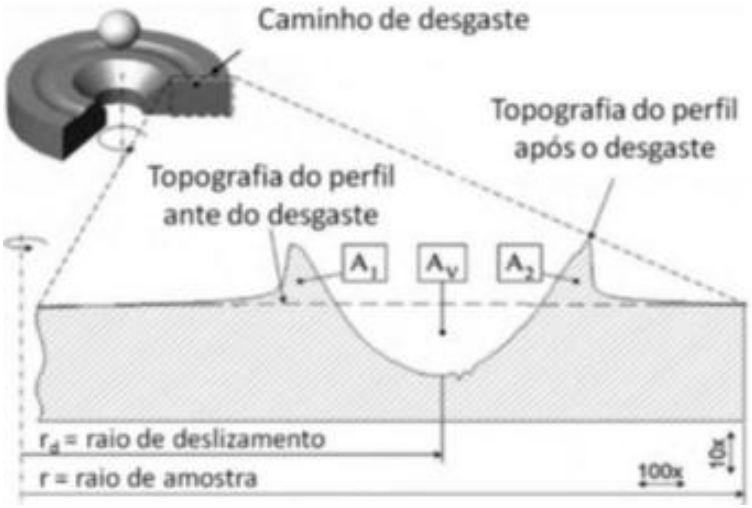


Figura 11: Perfil topográfico típico do caminho de desgaste após ensaio de pino sobre disco utilizando esfera como pino [40].

O material removido pelo desgaste é medido pelo volume do sulco (AV).

Holm e Archard propuseram uma equação que permitia a comparação entre sistemas diferentes de degaste relacionando as principais variáveis envolvidas no desgaste abrasivo por deslizamento.

Onde:

Q = volume desgastado por unidade de deslizamento;

W = Carga normal;

K = coeficiente de desgaste;

H = dureza do material mais macio do par.

O Parâmetro k = (K / H) [$mm^3(N.m)^{-1}$], denominado como coeficiente dimensional de desgaste, é muito utilizado pela engenharia,

que representa o volume (mm^3) de material removido por desgaste por unidade de distância percorrida (m) por unidade de carga normal no contato (N) [37 e 41].

3.4.1.5.2. Rugosidade

A rugosidade média é definida como a distância média dos pontos da superfície até sua linha média ao longo do comprimento.

A rugosidade Rq, corresponde ao desvio quadrático médio do perfil avaliado, sendo calculada a partir da raiz quadrada das médias dos valores das ordenadas dos pontos da superfície, no comprimento de amostragem.

A rugosidade total corresponde a soma dos maiores dos pontos de superfície (pico mais alto e o vale mais profundo) do perfil no comprimento de avaliação.

3.5. Pós para o Revestimento

3.5.1. Ni-Cr como revestimento

Devido a grande capacidade resistir a ambientes corrosivos, altas temperaturas, altas tensões e a combinações destes fatores, Ligas de níquel tem ganhado importância para as indústrias atuais. por possuírem uma capacidade de resistir a diversas e severas condições de operações [42 e 43]. O desenvolvimento de ligas de Ni-Cr tem sido realizado para não só resistir a estas e a outras formas de ataque, mas também têm achado um nicho para aplicações em áreas e processos diferentemente usuais para os quais foram desenvolvidas.

O níquel e as suas ligas fornecem uma ampla resistência à corrosão. Outro ponto importante sobre o níquel, é sua capacidade de acomodar maiores quantidades de elementos de liga do que o ferro, principalmente cromo, molibdênio e tungstênio, em solução sólida, tornando possível a sua utilização em ambientes mais severos do que o aço inoxidável [42].

3.5.2. WC-Co como revestimento

WC-Co fornece uma excelente proteção contra o desgaste abrasivo, "*fretting*" (arranhamento) e erosão, assim já é utilizado, por um tempo relativamente longo, como revestimentos para componentes de motores de aviões, indústria aeroespacial e muitas outras indústrias [44].

Por ter uma dureza elevada, em torno de 1.900 a 2.100 HV, carbetos de tungstênio (WC) ligados com Co, são principalmente usados para combater o desgaste em peças mecânicas, pois a matriz tenaz de cobalto é capaz de conciliar uma elevada dureza com uma razoável tenacidade. Porém para temperaturas elevadas e meios agressivos, este sistema tem uma baixa resistência a corrosão, tendo sua aplicação limitada. [45 e 46].

Os revestimentos de WC-Co aplicados por aspersão térmica, também encontram diversas aplicações para resistência ao desgaste e a corrosão para equipamentos industriais. Os revestimentos aplicados por processos de alta velocidade apresentam elevada resistência ao desgaste por escorregamento, abrasão ou "*fretting*" (arranhamento) [44].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O carbeto de tungstênio-cobalto (WC-CoCr) e o níquel-cromo (Ni-Cr) utilizados neste trabalho foram fornecidos pela Sulzer Metco, com códigos Woka 3652 e Diamalloy 2001. As Tabela 1 e Tabela 2 apresentam a composição química das matérias-primas empregadas. Foram utilizados substratos de aço inoxidável AISI 310 com formato cilíndrico (30 mm de diâmetro e 6 mm de altura).

Tabela 1: Composição química do WC-CoCr comercial (Woka 3652)

Elemento	W	Co	Cr	C	Fe (max)
Composição (%)	Balanço	8,5-11,5	3,4-4,6	4,8-5,6	0,2

Tabela 2: Composição química do Ni-Cr (Diamalloy 2001)

Elemento	Ni	Cr	B	Si	C	Fe
Composição (%)	Balanço	17	3,5	4	1	4

4.2 Métodos

4.2.1 Moagem de Alta Energia

A moagem de alta energia do WC-CoCr foi realizada em um moinho planetário modelo Pulverisette 6 (marca Fritsch) com jarro de moagem de aço temperado e corpos moedores esféricos de aço AISI 52100 com 10 mm de diâmetro, em uma razão 1:1 entre matéria prima e

esferas, velocidade de moagem de 450 rpm e álcool anidro etílico como meio de moagem (adicionado até cobrir as esferas e o pó). O material foi moído em tempos de 3 horas, 6 horas e 12 horas. Após a moagem, os corpos moedores foram secos em uma estufa (marca De Leo) na temperatura de 50°C.

4.2.2. Preparação das Ligas

O WC-CoCr (5%) e o Ni-Cr (95%) foram misturados e aglomerados com PVA 10% da massa total do aglomerado. Foi feita compactação manual para obtenção do pó para levar ao tratamento térmico em forno de atmosfera controlada (Argônio) em temperatura de patamar de 600 °C por 3 horas, para isso será utilizada uma taxa de aquecimento de 3,2 °C/min e com fluxo constante de Argônio.

4.2.3 Tamanho de Cristalito

Os tamanhos de cristalitos dos pós obtidos na síntese foram determinados por DRX. As análises de DRX utilizou um difratômetro de raios X PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite, radiação Cu-Kα (λ= 1,5406) e ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA. O tamanho de cristalito foi calculado através da equação de Scherrer (——). Onde D é o tamanho de cristalito, β é o alargamento do pico de difração medido na metade da intensidade máxima, λ é o comprimento de onda da radiação de raio X utilizada e θ é o ângulo de Bragg [51].

4.2.4. Deposição dos Revestimentos

A deposição dos revestimentos foi realizada através da técnica de aspersão térmica HVOF empregando um equipamento TAFA JP 5000,

produzido pela Praxiar Surface Technologies Inc. Os parâmetros de deposição estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros de deposição do equipamento de HVOF

Parâmetros	Valores
Vazão de querosene (L/min)	0,385
Fluxo de Oxigênio (mm^3/h)	58,2
Taxa de Alimentação (mm^3/h)	0,3
Distância de deposição (mm)	300

4.2.5. Microdureza

Para a realização da microdureza Vickers dos revestimentos foi utlizado um microdurômetro Buehler Micromet 2000, empregando carga de 3 N durante 10 segundos. As indentações foram feitas na região da matriz e na região com carbetos. A média dos resultados corresponde à 5 indentações. Para a análise da microdureza, as amostras foram previamente lixadas e polidas.

4.2.6. Microestrutura

A análise da microestrutura do revestimento foi feita através de um microscópio Olympus BXS1M, com uma câmera acoplada Infinity1. Para a análise da microestrutura, as amostras foram previamente lixadas e polidas.

4.2.7. Rugosidade

A rugosidade foi realizada através de um rugosímetro da Mitutoyo, modelo SJ 400, onde foram feita as medições de rugosidade na trilha formada após o ensaio.

4.2.8. Desgaste Tribológico

O ensaio tribológico para caracterização do atrito e desgaste foi realizado em um tribômetro utilizando a técnica da esfera sobre disco, a partir de um tribômetro da marca CSM Instruments, utilizando a técnica de esfera sobre disco, conforme a norma técnica ASTM G99. Esse ensaio utilizou uma esfera de alumina e cargas de 10N, 15N e 20N. Esses ensaios foram realizados com rotação de 600 RPM. O coeficiente de atrito foi medido entre a esfera e a superfície da amostra, utilizando uma célula de carga própria do equipamento.

4.2.9 Área do Sulco

Para o cálculo da taxa de desgaste é necessário à área deixada pela esfera de Alumina após o ensaio tribológico. Foi realizada uma perfilometria, ou seja, uma varredura na peça com uma ponteira de diamante. O software utlizado para a medida da área do sulco foi o Truesurf Workstation.

4.2.10 Raman

O micro-raman usado foi o da marca Renishaw com os seguintes parâmetros utilizados:

- Laser: 532 nm
- Intervalo de análise: $200cm^{-1}$-$1300cm^{-1}$

4.2.10 Taxa de Desgaste

A taxa de desgaste foi calculada através dos dados obtidos no ensaio tribológico e dá área do sulco, usando a equação a seguir.

—

Onde:

K: Taxa de desgaste (mm^3/Nm);

V: Volume desgastado (mm^3);

F: Carga aplicada (N);

d: distância percorrida no ensaio (m).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Tamanho de Cristalito

A Figura 12 mostra a alteração do tamanho de cristalito com o aumento do tempo de moagem, após 3 horas de beneficiamento já se tem uma redução do tamanho de cristalito para um tamanho nanométrico. Para os tempos de moagem de 6 e 12 horas não houve alterações bruscas em relação ao tamanho. Entretanto de 3 horas para 6 horas houve uma leve redução do tamanho de cristalito, e de 6 para 12 horas houve um leve aumento. È importante salientar que para tamanhos de cristalito acima de 120nm, o software utilizado tem uma grande variância de valores. Sabe-se então que para o pó comercial, o seu tamanho de cristalito é acima de 120nm, possivelmente não sendo um pó nanométrico.

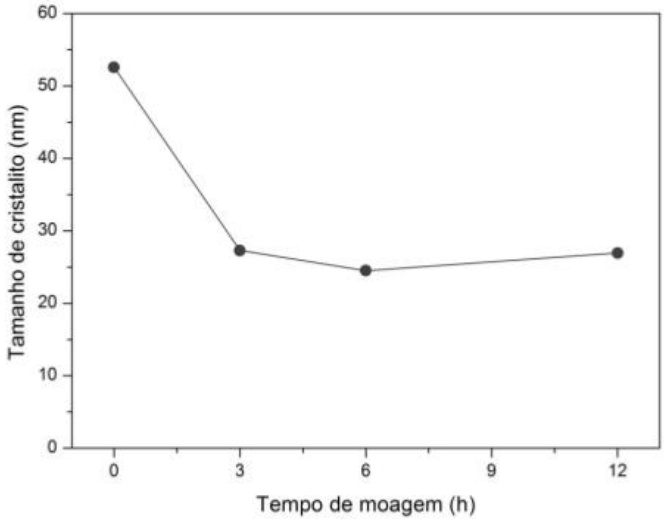


Figura 12: Tamanho de cristalito do WC-CoCr em função do tempo de moagem.

5.2. Microestrutura

As Figuras 13, 14, 15 e 16 mostram a microestrutura do revestimento após a aspersão térmica. As amostras que tiveram o seu material processado por 6 horas (Figura 15) e por 12 horas (Figura 16) tiveram a espessura do revestimento maior do que as amostras comercial (Figura 13) e a que foi beneficiada por 3 horas (Figura 14). Em todas as amostras nota-se a presença em pequena quantidade de óxidos. Para as amostras processada por 3 horas e processada por 12 horas observou-se que os carbetos estavam mais dispersos na matriz.

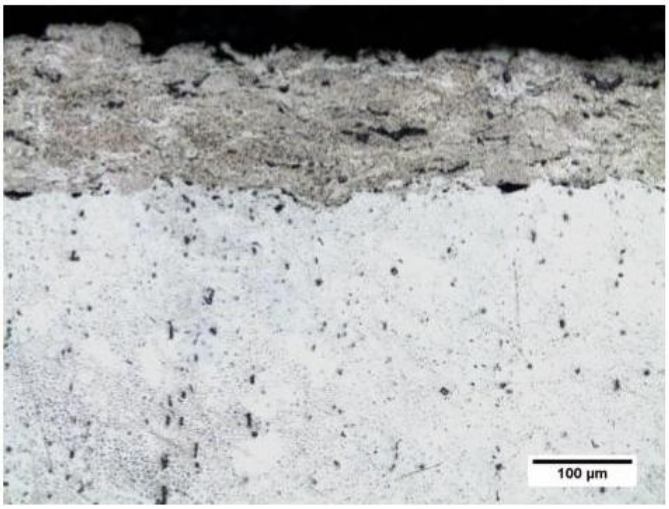


Figura 13: Microestrutura da sessão transversal do revestimento da liga WC-CoCr-Ni-Cr com 5% de WC-CoCr comercial.

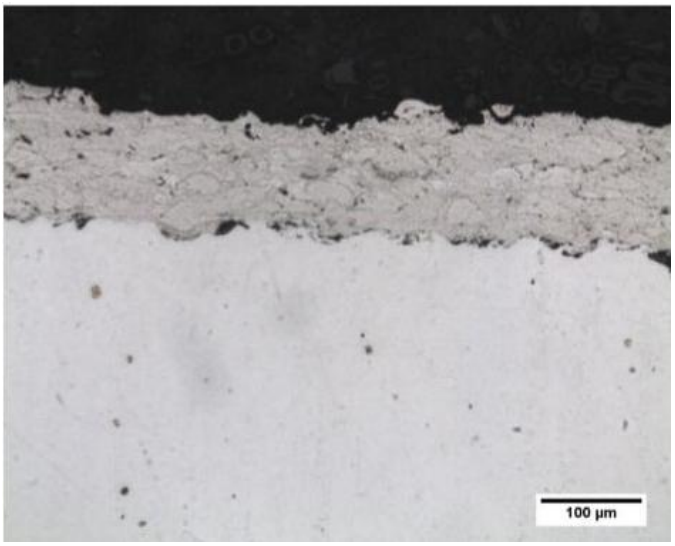


Figura 14: Microestrutura da sessão transversal do revestimento da liga WC-CoCr-Ni-Cr com 5% de WC-CoCr processado por 3 horas.

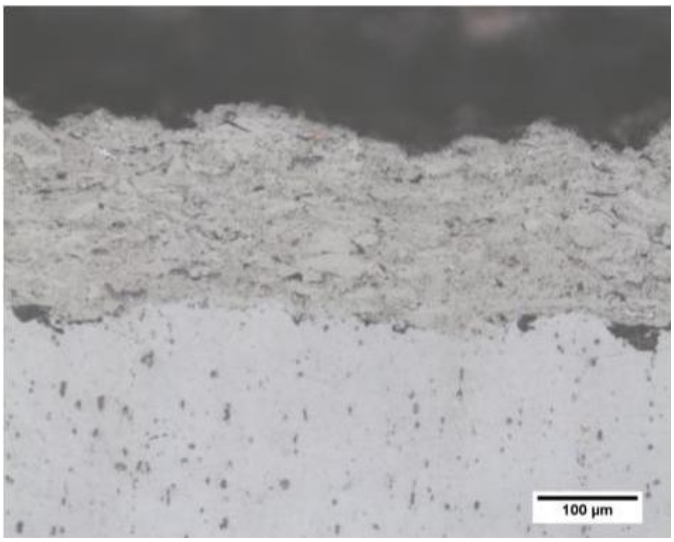


Figura 15: Microestrutura da sessão transversal do revestimento da liga WC-CoCr-Ni-Cr com 5% de WC-CoCr processado por 6 horas.

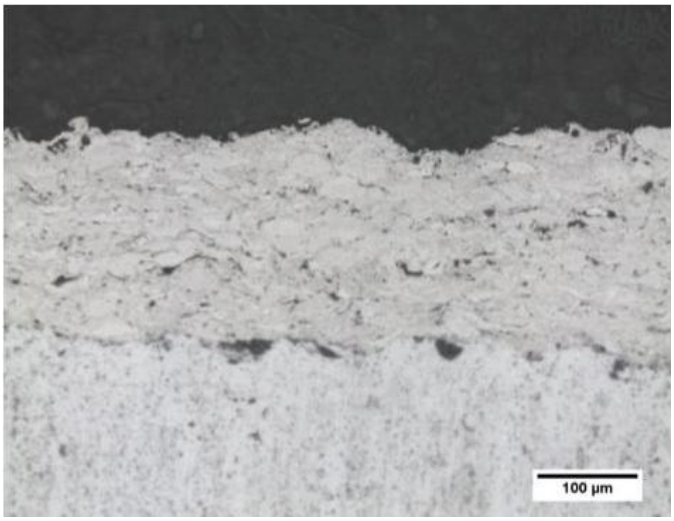


Figura 16: Microestrutura da sessão transversal do revestimento da liga WC-CoCr-Ni-Cr com 5% de WC-CoCr processado por 12 horas.

5.3. Microdureza

As durezas foram feitas em duas regiões do revestimento, na região dos carbetos (WC-CoCr) e na região da matriz (Ni-Cr). A Tabela 4, mostra o resultado para ambas as regiões. Para os revestimentos que tiveram WC-CoCr processado por 3 horas e 12 horas a dureza se mostrou

abaixo do revestimento comercial e a da amostra com WC-CoCr processado por 6 horas, isso ocorreu pelo fato delas terem os carbetos mais dispersos na fase matriz do revestimento. Na fase da matriz, todos os revestimentos tiveram resultados de dureza similares, porém o revestimento com o pó comercial teve a dureza maior comparado com as amostras que tiveram o pó processado.

Tabela 4: Valores de microdureza dos revestimentos separados por região.

Revestimento	Microdureza Matriz (HV)	Microdureza Carbetos (HV)
5% WCCoCr comercial	424	876
5% WCCoCr 3 horas	404	635
5% WCCoCr 6 horas	406	823
5% WCCoCr 12 horas	406	598

5.4 Coeficiente de Atrito

As Figuras 17, 18, 19 e 20 mostram o coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio para todos os revestimentos. Para o revestimento com o pó beneficiado por 3 horas o maior coeficiente de atrito foi registrado no ensaio com a carga de 15N. Para os outros revestimentos o coeficiente de atrito maior foi do ensaio com a carga de 10N. Salientando que para o revestimento que teve o pó beneficiado por 12 horas o coeficiente de atrito atingiu o maior valor, quando comparado com os outros revestimentos.

Os ensaios com cargas de 15N e 20N, para os revestimentos comercial, com WC-CoCr moído por 6 horas e com WC-CoCr moído por 12 horas, registraram que o coeficiente de atrito atingiu valores similares entre as cargas. O coeficiente de atrito mantinha-se com valores similares, sem grandes alterações ao longo do ensaio (entre 0,5 e 0,6).

Porém para o revestimento que teve o pó beneficiado por 3 horas, para este o coeficiente de atrito aumentou com o andamento do ensaio, e para a carga de 15N foi registrado os maiores valores, este comportamento foi diferente dos outros revestimentos.

A amplitude dos resultados foi maior para os ensaios com cargas de 15N e 20N como visto nos Anexos (A-J). Sheng Hong e Yuping Wu (2017), dizem que essa menor amplitude registrada para a carga de 10N pode ser explicada por um possível filme de óxidos com propriedades lubrificantes.

Sheibani Aghdam e S.R. Allahkaram (2015) encontraram como coeficiente de atrito médio para um revestimento Ni-Cr o valor de 0,52. Este resultado é menor do que foi verificado para todos os revestimentos como mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, ou seja, adição de WC-CoCr aumentou o valor do coeficiente de atrito do revestimento, o que já era esperado. Bolelli e Berger (2015), analisando o revestimento WC-CoCr, encontraram como resultado para o coeficiente de atrito valor semelhante com os encontrados neste trabalho.

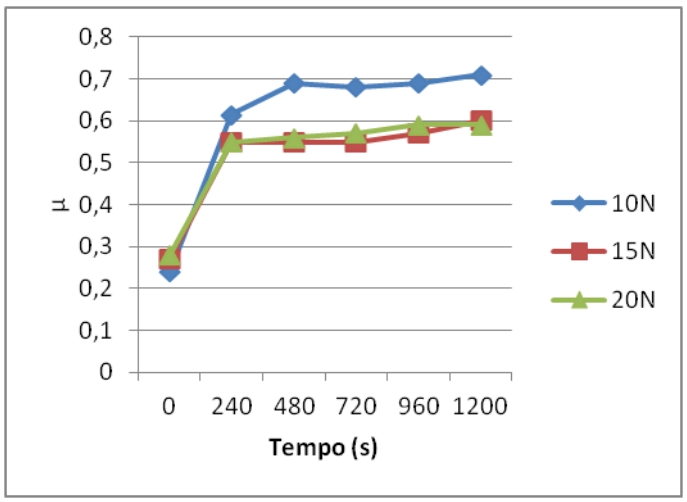


Figura 17: Coeficiente de atrito ao longo do ensaio tribológico para o revestimento comercial.

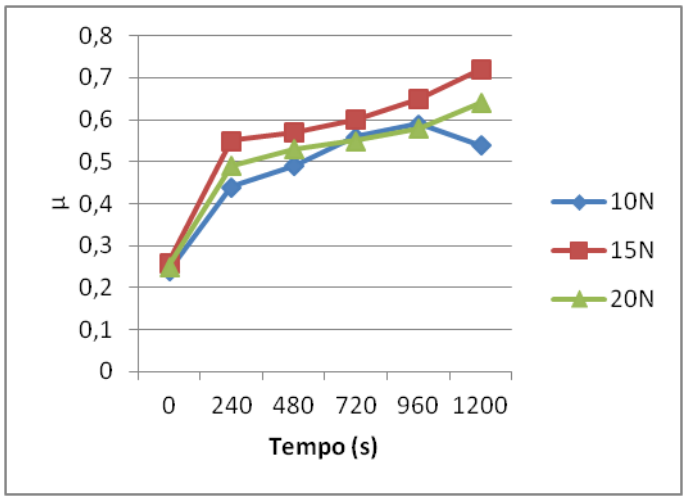


Figura 18: Coeficiente de atrito ao longo do ensaio tribológico para o revestimento que teve o WC-CoCr processado por 3 horas.

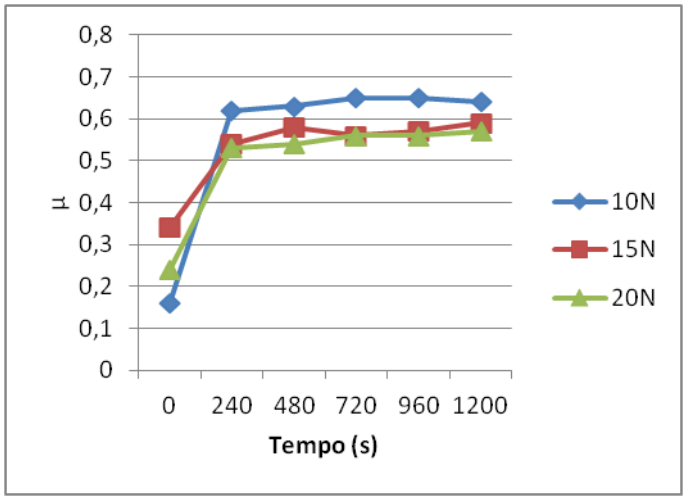


Figura 19: Coeficiente de atrito ao longo do ensaio tribológico para o revestimento que teve o WC-CoCr processado por 6 horas.

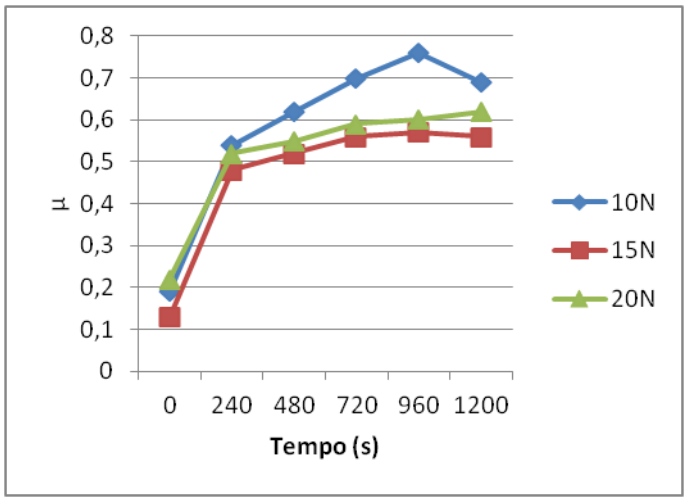


Figura 20: Coeficiente de atrito ao longo do ensaio tribológico para o revestimento que teve o WC-CoCr processado por 12 horas.

5.5. Análise de Raman

Os espectros Raman apresentam dois picos em aproximadamente 550 cm^{-1} e 680 cm^{-1} (Figuras 21, 22, 23 e 24), para os quatro revestimentos com a carga aplicada de 10N (trilha 1) . As amostras com o pó beneficiado por 3 horas e beneficiado por 12 horas tiveram os picos bem definidos. Para o pó comercial e o pó beneficiado por 6 horas, não se observa os picos bem definidos, nota-se uma sobreposição dos picos de 550 cm^{-1} e 680cm^{-1}. Para as cargas aplicadas de 15N (trilha 2) e 20N (trilha 3) não houve a formação destes mesmos picos característicos.

Uma possível explicação para esse comportamento característico, seria uma possível formação de filme durante o ensaio, hipótese sustentada por Bolelli e Berger (2015), que estudou o comportamento do um revestimento WC-10Co4Cr, eles encontraram em seu ensaio tribológico um suposto filme de oxi-hidróxido de Cromo, que obteve o mesmo pico com o mesmo deslocamento pela técnica de Raman (550cm^{-1}), a convicção da formação deste filme aumenta pois o resultado encontrado para o coeficiente de atrito foi bastante similar.

Hosterman e Farley (2013) encontraram para o mesmo deslocamento Raman (680cm^{-1}) o composto Ni-Cr_2O_4, aumentando a possibilidade de que algum filme poderia ter ser formado durante o ensaio tribológico.

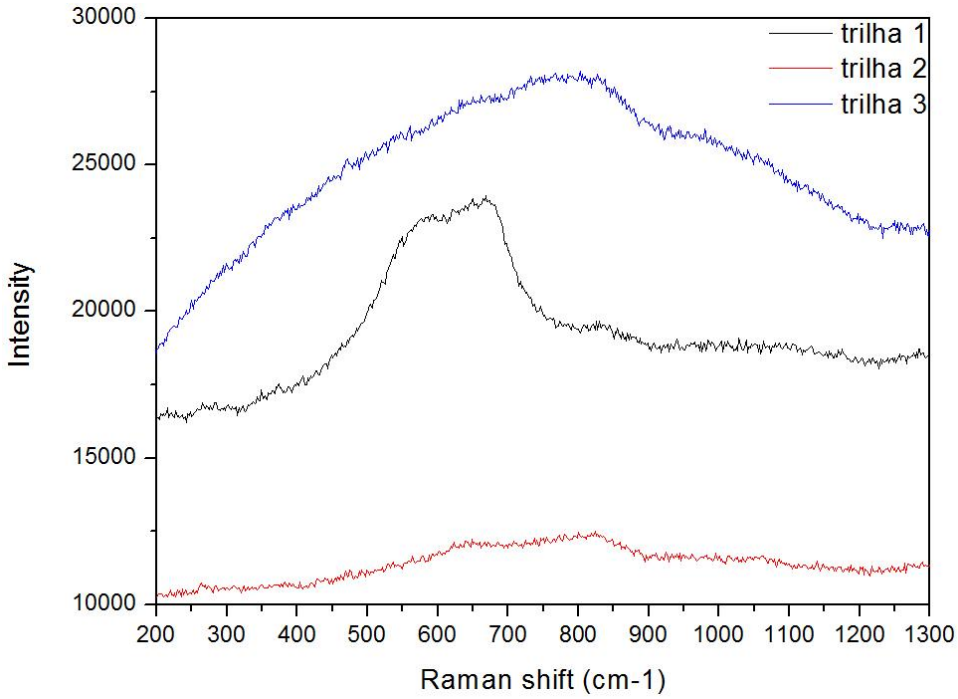


Figura 21: Análise de raman realizada nas trilhas deixada pela esfera de alumina após o ensaio tribológico, para o revestimento comercial.

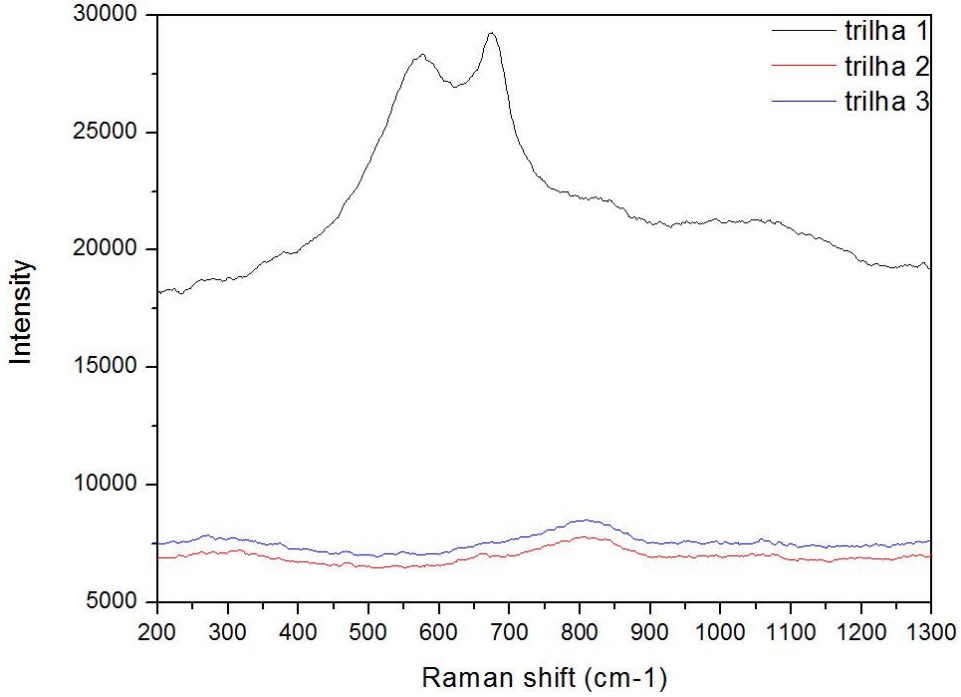


Figura 22: Análise de raman realizada nas trilhas deixada pela esfera de alumina após o ensaio tribológico, para o revestimento com WC-CoCr processado por 3 horas.

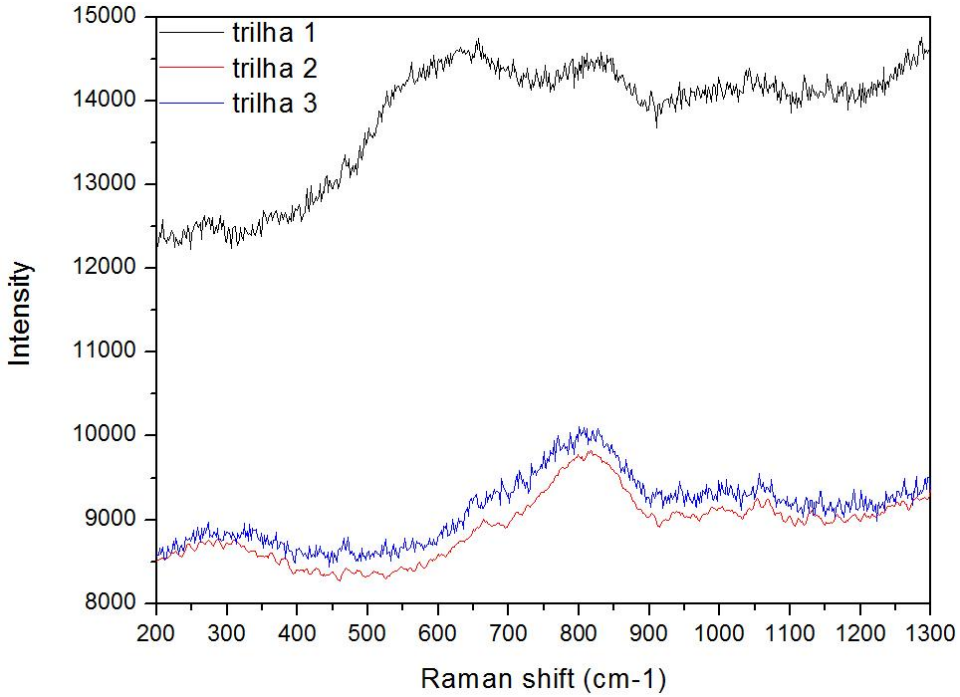


Figura 23: Análise de raman realizada nas trilhas deixada pela esfera de alumina após o ensaio tribológico, para o revestimento com WC-CoCr processado por 6 horas.

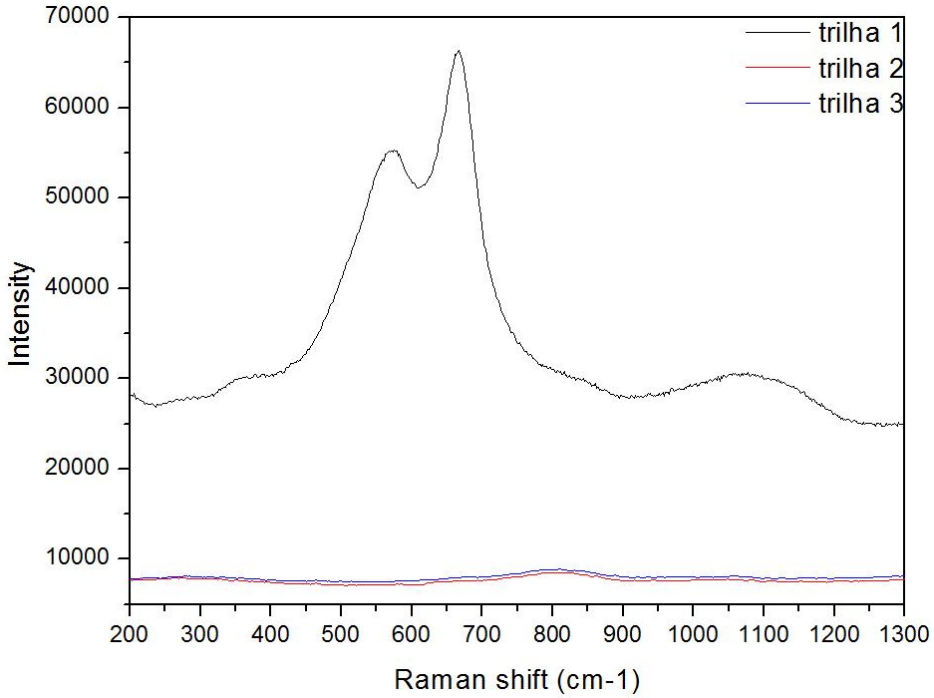


Figura 24: Análise de raman realizada nas trilhas deixada pela esfera de alumina após o ensaio tribológico, para o revestimento com WC-CoCr processado por 12 horas.

5.6. Rugosidade

O ensaio de rugosidade foi feito após o ensaio tribológico, o mesmo foi realizado na trilha deixada pela esfera de Alumina. A Figura 25 mostra a rugosidade dos revestimentos com o aumento do tempo de beneficiamento.

Para todos os revestimentos, que tiveram o WC-CoCr processado, a maior rugosidade foi quando a carga aplicada durante o ensaio tribológico foi de 15 N. Para o revestimento comercial, houve o máximo quando a carga aplicada foi de 10N. Estes resultados podem ser explicados pela possibilidade de formação de um filme com propriedades lubrificantes [52-], para a carga de 10N. Uma possível explicação para o revestimento que teve o pó processado por 3 horas, com uma carga aplicada de 10N, seria a de uma formação heterogênea do filme, isso pode ser explicado pelo menor coeficiente de atrito durante o ensaio

comparado com os outros revestimentos, este impossibilitando a formação homogênea do mesmo.

Para os revestimentos que tiveram o pó processados, a rugosidade diminui com o tempo de beneficiamento.

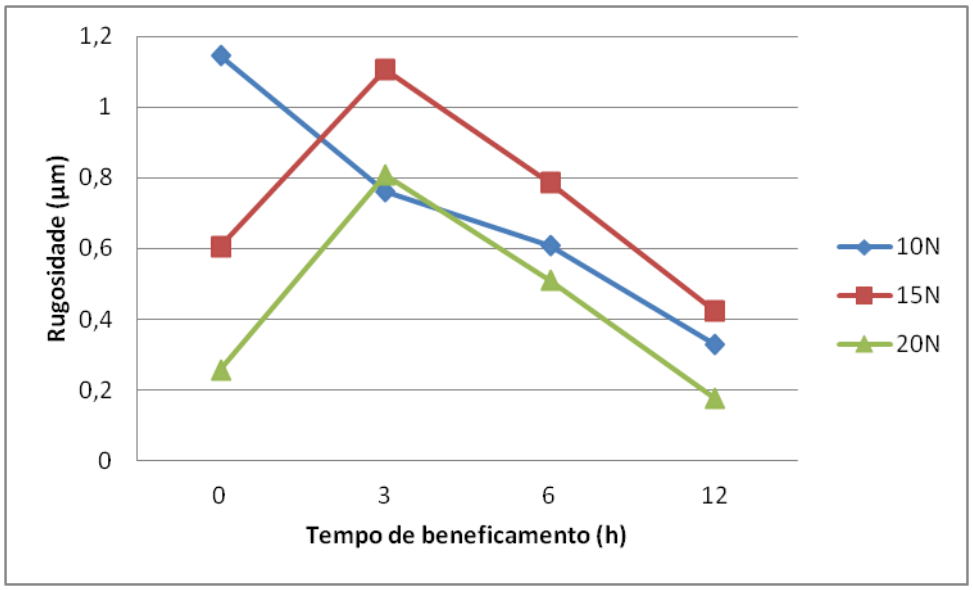


Figura 25: Rugosidade com o aumento do tempo de beneficiamento.

5.7. Taxa de Desgaste

A Figura 26 mostra a Taxa de desgaste do revestimento com o aumento da carga. Os revestimentos que tiveram o pó beneficiado por 3 horas e 12 horas obtiveram as maiores taxas de desgaste. O revestimento com pó beneficiado por 6 horas obteve as resistências ao desgaste, coincidindo com o menor tamanho de cristalito.

Relacionando com a análise da microestrutura (Figuras 13, 14, 15 e 16), as maiores resistências ao desgaste, foram encontradas onde os carbetos não se encontravam totalmente dispersos na matriz. A menor

taxa de desgaste foi encontrada para o revestimento que teve o pó processado por 6 horas.

A similaridade entre os resultados da resistência ao desgate, para a carga de 10N, entre os revestimentos que foram processados por 3 horas, 6 horas e comercial, seria um possível filme formado durante o ensaio tribológico, hipótese sustentada pela análise de Raman. O revestimento que foi processado por 12 horas obteve durante o ensaio tribológico elevado resultado para o coeficiente de atrito, isso pode significar que houve uma possível deterioração do suposto filme formado.

Bolelli e Berger (2014) analisando a taxa de desgaste para um revestimento WC–CoCr encontraram resultados na ordem de $10^{-8} mm^3/Nm^{-1}$, enquanto os valores para este trabalho estão na ordem de $10^{-4} mm^3/Nm^{-1}$, esta é uma resistência ao desgaste bem superior comparada com o revestimento estudado neste trabalho, porém é explicado por somente ter 5% de WC–CoCr em uma matriz de Ni-Cr.

As taxas de desgaste foram similares a encontradas por Liu e Jia (2015) para temperatura ambiente, porém eles usaram Ni-Cr–40 wt%Al_2O_3, este revestimento composto reconhecido por sua resistência ao desgaste.

A adição de WC-CoCr, na matriz NiCr, aumentou a resistência ao desgaste. Espallargas e Mischler (2011) tiveram valores de resistência ao desgaste, para um revestimento Ni-Cr, inferiores ao revestimento trabalhado com a adição de WC-CoCr.

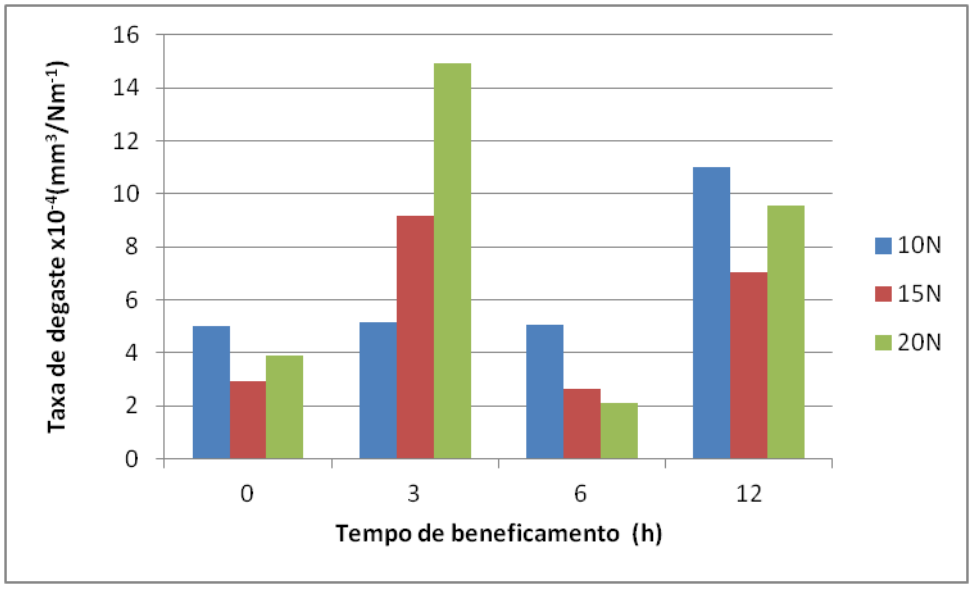


Figura 26: Taxa de desgaste com o aumento do tempo de beneficiamento.

5. CONCLUSÕES

A realização do trabalho investigativo permite inferir as seguintes conclusões:

- Foi obtido com sucesso revestimentos por aspersão térmica hipersônica (HVOF), empregando os materiais produzidos por moagem de alta energia.
- O pó de WC-CoCr ficou bem disperso na matriz de Ni-Cr para quantidade de 5%.
- A rugosidade diminui com o tempo de beneficiamento do pó.
- A maior resistência ao desgaste foi registrada para o revestimento que teve WC-CoCr moído por 6 horas. Porém, a resistência ao desgaste não aumenta de forma significativa, comparando com o revestimento comercial.

6. TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros

- Testes para a averiguação da formação do filme durante o ensaio tribológico para a carga de 10N, e se este ia ser benéfico para o revestimento.
- Estudos para verificar a mudança do beneficiamento em outras propriedades, como a resistência a corrosão.
- Estudos da resistência ao desgaste de revestimentos com maiores teores de WC-CoCr em uma matriz Ni-Cr.
- Avaliação do comportamento do revestimento em maiores temperaturas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1- https://www.statista.com/statistics/272502/global-oil-demand-by-region/ - acessado em Novembro, 2016.

2- http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2016/03/brasil-produziu-2-353-milhoes-de-barris-de-petroleo-por-dia-em-janeiro - acessado em Novembro, 2016.

3- C.B. von der Ohe, R. Johnsen, N. Espallargas, Modeling the multi-degradation mechanisms of combined tribocorrosion interacting with static and cyclic loaded surfaces of passive metals exposed to seawater, Wear, 269 (7–8) (2010), pp. 607–616.

4- C.B. von der Ohe, R. Johnsen, N. Espallargas, Hydraulic cylinders for offshore splash zone operation—A review of piston rod failure cases and alternative concepts, OMAE 2009 Paper no. OMAE2009-79039 (2009).

5- Sobolev VV, Guilemany JM, Nutting J. High Velocity Oxy-Fuel Spraying- Theory, Structure-Property Relationships and Applications. Maney, London; 2004. p. 397.

6- Edelstein, A.S. and R.C. Cammaratra, Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Second Edition. 1998: Taylor & Francis.

7- Moore, M.N., Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment? Environment International, 2006. 32(8): p. 967-976.

8- Smith, C.J., B.J. Shaw, and R.D. Handy, Toxicity of single walled carbon nanotubes to rainbow trout, (Oncorhynchus mykiss): respiratory toxicity, organ pathologies, and other physiological effects. Aquat Toxicol, 2007. 82(2): p. 94-109.

9- Zarbin, A.J.G., Química de (nano)materiais, in Quim. Nova, U.F.d. Paraná, Editor. 2007: Curitiba - PR - Brasil. p. 1469-1479.

10- Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling. 2004, New York: Marcel Dekker.

11- Koch, C.C., Processing of metals and alloys. Materials Science and Technology: a comprehensive treatment. 1991. 15: p. 193-245.

12- El-Eskandarany, M.S., et al., Synthesis and characterizations of ball-milled nanocrystalline WC and nanocomposite WC–Co powders and

subsequent consolidations. Journal of Alloys and Compounds, 2000. 312(1–2): p. 315325

13- Huang, J.Y., Y.K. Wu, and H.Q. Ye, Phase transformation of cobalt induced by ball milling. Applied Physics Letters, 1995. 66(3): p. 308-310.

14- Benjamin, J.S., Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. Metallurgical Transactions, 1970. 1(10): p. 2943-2951

15- Suryanarayana, C., Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science, 2001. 46(1–2): p. 1-184.

16- He, J. and J.M. Schoenung, Nanostructured coatings. Materials Science and Engineering: A, 2002. 336(1–2): p. 274-319.

17- Atzmon, M., In situ thermal observation of explosive compound-formation reaction during mechanical alloying. Physical Review Letters, 1990. 64(4): p. 487-490.

18- Gavrilov, D.V., O.; Shaw, W.J.D., Simulation of Mechanical Alloying in a Shaker Ball Mill with Variable Size Particle. International Conference on Composite Materials, 1995. 3: p. 299-307.

19- Bergmann, C.P. and J. Vicenzi, Protection against Erosive Wear using Thermal Sprayed Cermet: A Review. 2011: Springer Berlin Heidelberg.

20- Paredes, R.S.C., Aspersão Térmica, U.F.d. Paraná, Editor. 2009: Curitiba.

21- Lima, C.C.T., R., Aspersão Térmica: Fundamentos e Aplicações, in Artliber. 2002: São Paulo

22- Technologies, F.S: http://www.fst.nl/about-thermal-spray-process/.- acessado em Novembro, 2016,

23- Davis, J.R., Handbook of Thermal Spray Technology. ASM International,, 2004: p. 338.

24- http://www.fst.nl/systems/hvof/ - acessado em Novembro, 2016.

25- Magdy, M.E.R.H., S. A.; Khalil, A. K., Erosion - Corrosion of Cermet Coating. International Journal of Electrochemical Science, 2013(8): p. 1117 - 1137.

26- Hamed Jafari, Sobhan Emami, Yasser Mahmoudi, Numerical investigation of dual-stage high velocity oxy-fuel (HVOF) thermal spray

process: A study on nozzle geometrical parameters, Applied Thermal Engineering, Volume 111, 25 January 2017, Pages 745–758.

27- https://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/coating-equipment/thermal-spray/processes/hvof-liquid-fuel/ - acessado em Novembro, 2016.

28- Kajdas, C.H., S. S. K.; E. Wilusz, Edited by, in Tribology Series. 1990, Elsevier. p. iii.

29- Bharat Bhushan, Introduction to Tribology, 2nd edition, 2013, pags 23 e 24.

30- Ludema, K.C., Friction, Wear, Lubrication: A Textbook in Tribology. 1996: CRC Press.

31- Jost, H.P., Lubrication (tribology) education and research, H. Department of Education and Science, Editor. 1966: London. p. 4.

32- DIN 50320: Verschleibβ - Begriffe, Analyse von Verschleiβvorgängen, Gliederung des Verschleiβgebietes. Beuth Verlag, Berlin 1979.

33- International, A., Surface Engineer for Corrosion and Wear Resistance. 2001.

34- Budinski, K.G., Surface engineering for wear resistance. 1988: Prentice Hall.

35- International, A., Friction, Lubrification and Technology ASM Handbook, 1992. 18.

36- Bhushan, B., Introduction to Tribology. 2002: Wiley.

37- Hutchings, I.M., A model for the erosion of metals by spherical particles at normal incidence. Wear, 1981. 70(3): p. 269-281.

38- International, A., Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets (76-13). 2013.

39- Ball, A., The mechanisms of wear, and the performance of engineering materials. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 1986. 86(1): p. 1-13.

40- Leite, M.V., et al., Wear mechanisms and microstructure of pulsed plasma nitrided AISI H13 tool steel. Wear, 2010. 269(5–6): p. 466-472.

41- Castro, G., A. Fernández-Vicente, and J. Cid, Influence of the nitriding time in the wear behaviour of an AISI H13 steel during a crankshaft forging process. Wear, 2007. 263(7–12): p. 1375-1385.
42- Aziz, I., Corrosion of Nickel-Base Alloys. ASM Handbook, ed. Corrosion.
43- Stern, K.H., Metallurgical and ceramic protective coatings. 1996 Washington: Chapman & Hall.
44- Ladeira, L.W.A., Conjugados Duplex de WC-Co/Ni-CrAl ou Ni-Cr, processados por aspersão térmica, para aplicações em meios corrosivos e/ou desgaste, in Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. 2000, Universidade Federal de Minas Gerais Minas Gerais.
45- Vicenzi, J., Relação entre microestrutura e erosão (a frio e a quente) de revestimentos do sistema Ni-Cr-Cr3C2 obtidos por aspersão térmica, in Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M). 2007, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,: Porto Alegre.
46- Zhengui Yao, J.J.S.a.T.S.S., Nano-grained Tungsten Carbide-Cobalt (WC/Co) Materials Modification, Inc., 1999.
47-. Harsha, S., D.K. Dwivedi, and A. Agrawal, Influence of WC addition in Co– Cr–W–Ni–C flame sprayed coatings on microstructure, microhardness and wear behaviour. Surface and Coatings Technology, 2007. 201(12): p. 5766-5775.
48- Bolelli, G., et al., Tribology of HVOF- and HVAF-sprayed WC–10Co4Cr hardmetal coatings: A comparative assessment. Surface and Coatings Technology, 2015. 265: p. 125-144.
49- Lekatou, A., et al., A comparative study on the microstructure and surface property evaluation of coatings produced from nanostructured and conventional WC–Co powders HVOF-sprayed on Al7075. Surface and Coatings Technology, 2015. 276: p. 539-556.
50- Carrasquero, E.J., et al., Fretting wear of HVOF Ni–Cr based alloy deposited on SAE 1045 steel. Surface and Coatings Technology, 2008. 202(18): p. 4544-4551.

51- CULLITY, B.D., Elements of X-ray Diffraction, in Addison-Wesley. 1956: Massachusetts

52- Sheng Hong e Yuping Wu , The effect of temperature on the dry sliding wear behavior of HVOF sprayed nanostructured WC-CoCr coatings, Ceramics International, Volume 43, Issue 1, Part A, January 2017, Pages 458-462

53- A. Sheibani Aghdam, S.R. Allahkaram, S.Mahdavi,Corrosion and tribol ogical behavior of Ni−Cr alloy coatings electrodeposited on low carbon steel in Cr (III)−Ni (II) bath, Surface and Coatings Technology, Volume 281, 15 November 2015, Pages 144-149

54- G. Bolelli e L-M. Berger , Tribology of HVOF and HVAF-sprayed WC-10Co4Cr hardmetals coatings: A comparative assessment. Surface and Coatings Technology, Volume 265, 15 March 2015, Pages 125-144.

55- Hosterman a,n , John W. Farley a , Allen L. Johnson b , Brian D, Spectroscopic study of the vibrational modes of magnesium nickel chromite, MgxNi1xCr2O4, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 74, Issue 7, July 2013, Pages 985-990.

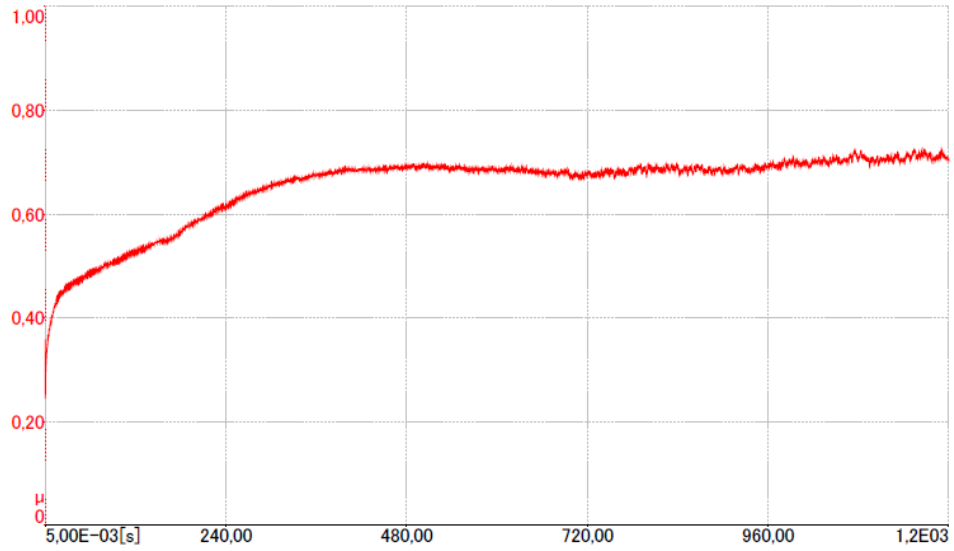
56- Bolelli e Berger (2014), Comparative study of the dry sliding wear behaviour of HVOF-sprayed WC–$(W,Cr)_2C$–Ni and WC–CoCr hardmetal coatings, Wear Volume 309, Issues 1−2, 15 January 2014, Pages 96-111.

57- Feng Liu, Junhong Jia, Gewen Yi, Wenzhen Wang, Yu Shan, Mechanical and tribological properties of Ni-Cr−Al_2O_3 composites at elevated temperatures, *Tribology International, Volume 84, April 2015, Pages 1-8.*

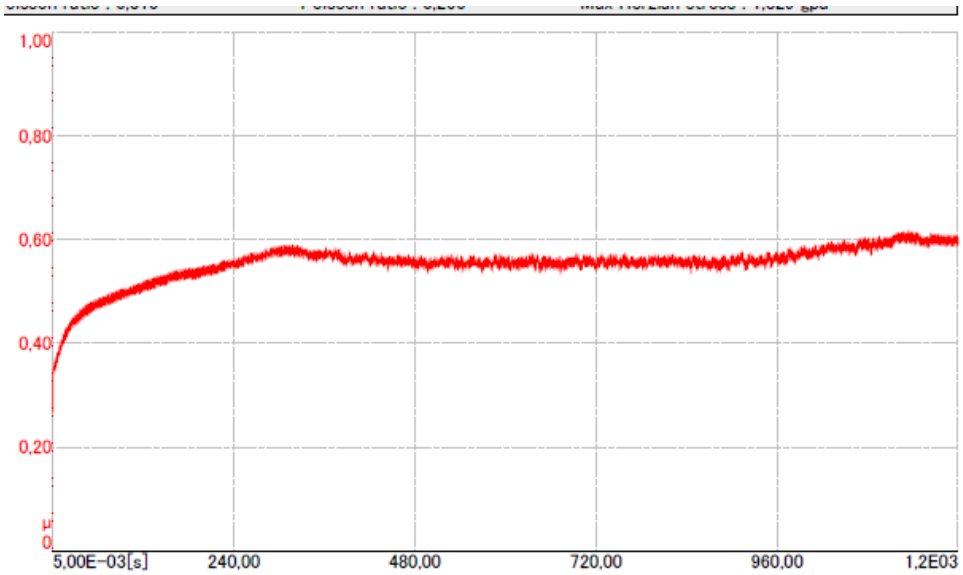
58- N. Espallargas, S. Mischler, Dry wear and tribocorrosion mechanisms of pulsed plasma nitrided Ni–Cr alloy, Volume 270, Issues 7–8, 10 March 2011, Pages 464–471.

8. ANEXOS

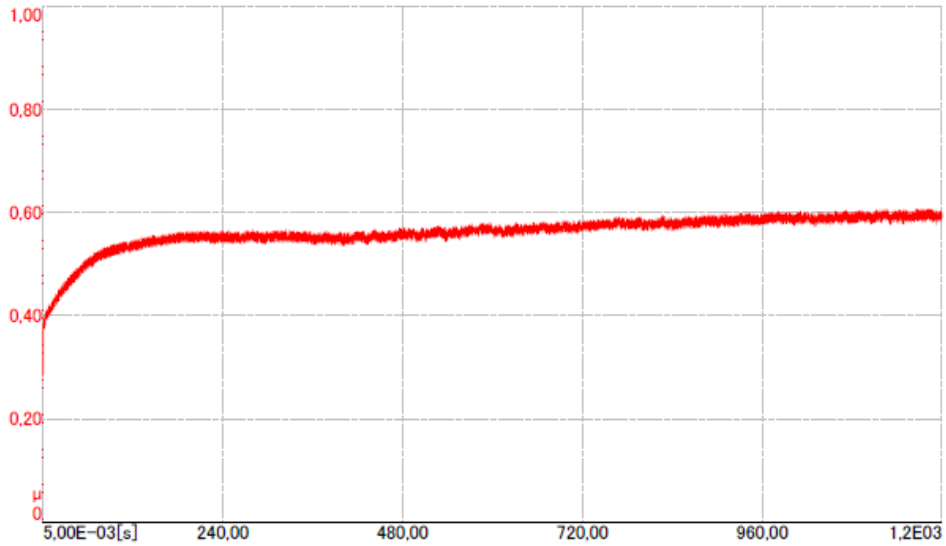
Gráficos dos ensaios tribológicos, mostrando a evolução do coeficiente de atrito com o tempo de ensaio.



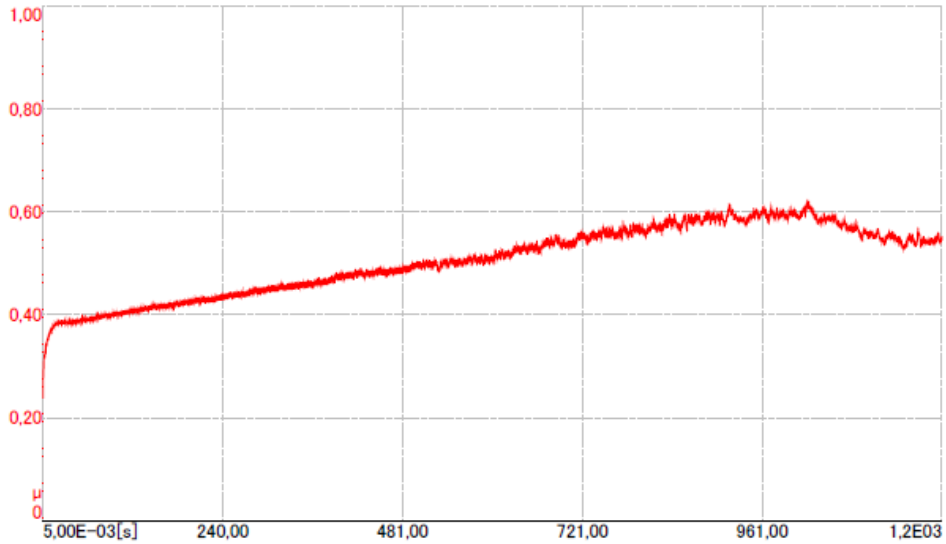
Anexo A: Coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para o revestimento comercial, com a carga aplicada de 10N.



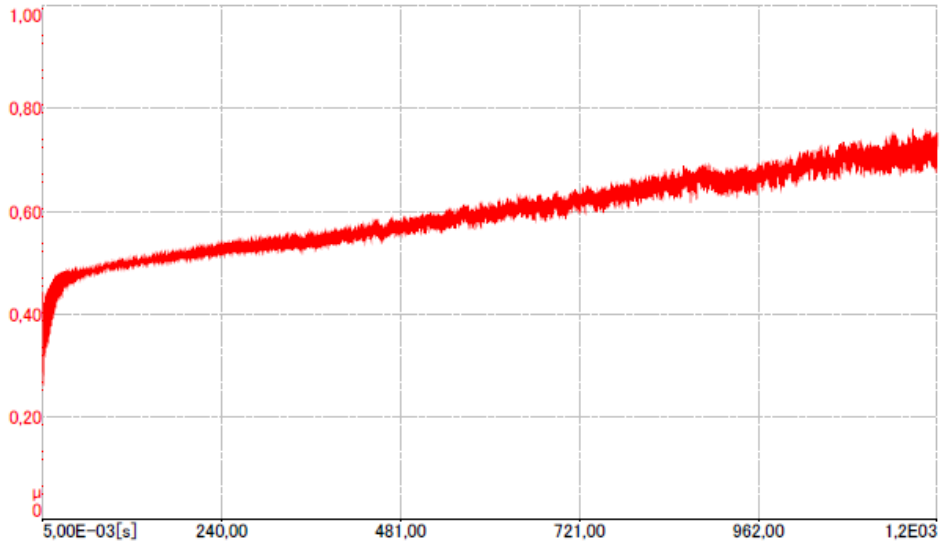
Anexo B: Coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para o revestimento comercial, com a carga aplicada de 15N.



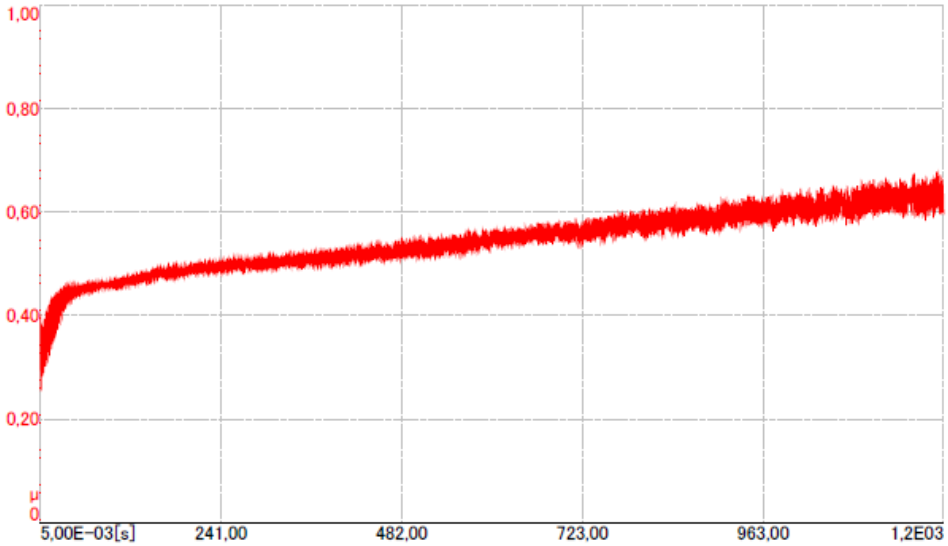
Anexo C: Coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para o revestimento comercial, com a carga aplicada de 20N.



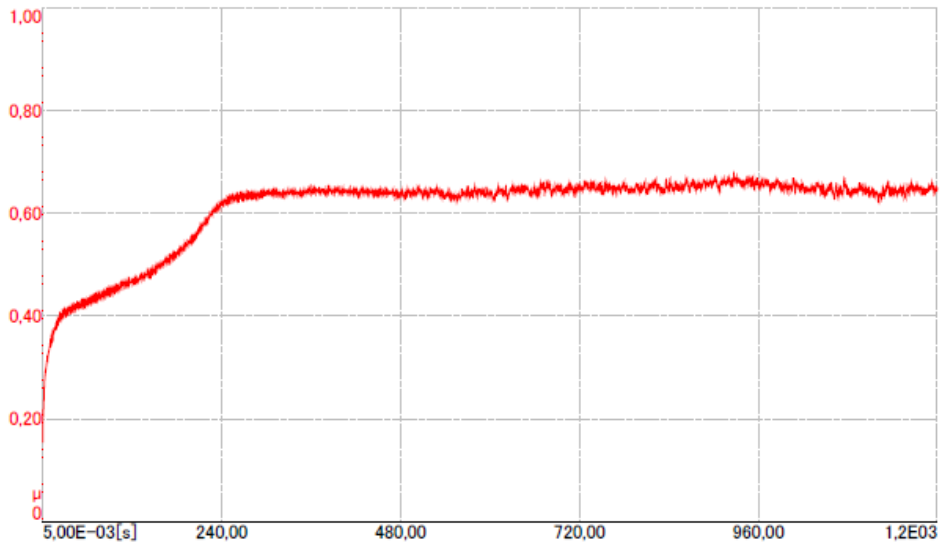
Anexo D: Coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para o revestimento beneficiado por 3 horas, com a carga aplicada de 10N.



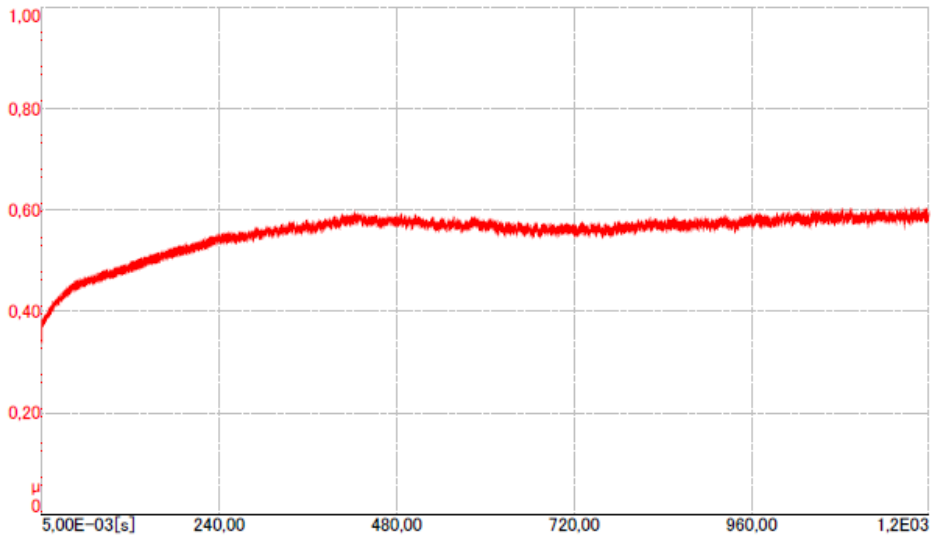
Anexo E: Coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para o revestimento beneficiado por 3 horas, com a carga aplicada de 15N.



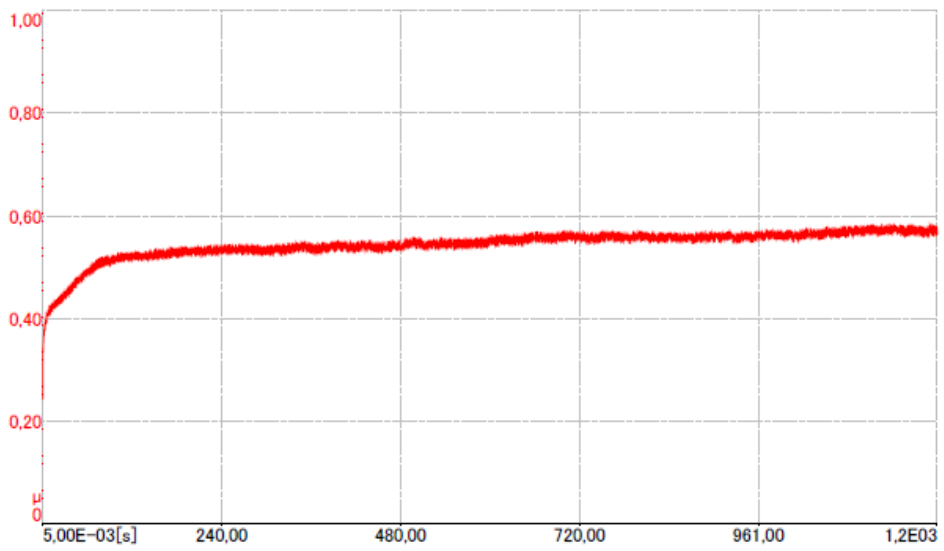
Anexo F: Coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para o revestimento beneficiado por 3 horas, com a carga aplicada de 20N.



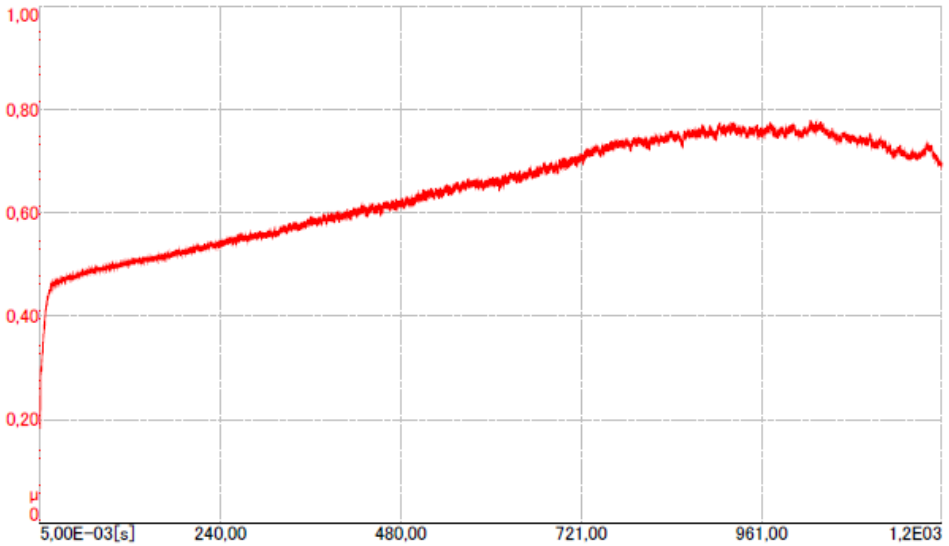
Anexo G: Coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para o revestimento beneficiado por 6 horas, com a carga aplicada de 10N.



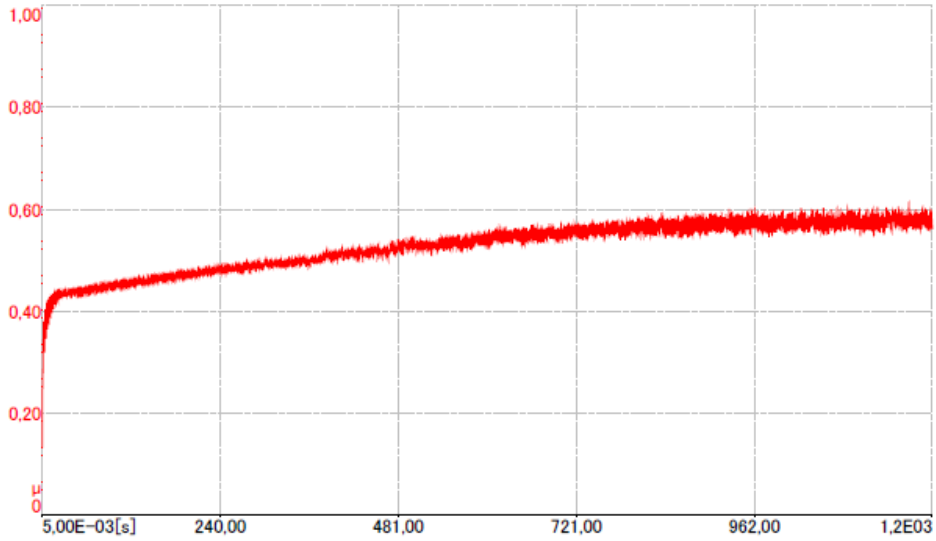
Anexo H: Coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para o revestimento beneficiado por 6 horas, com a carga aplicada de 15N.



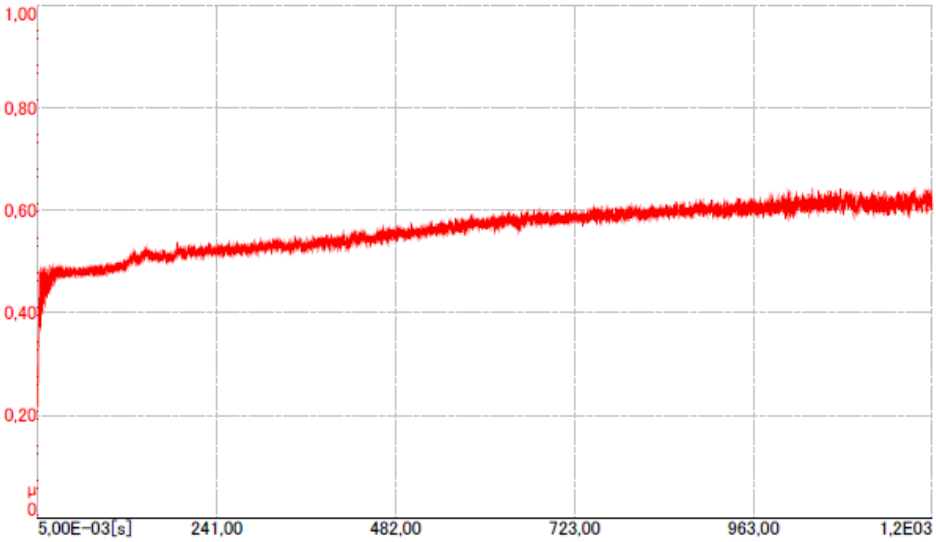
Anexo I: Coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para o revestimento beneficiado por 6 horas, com a carga aplicada de 20N.



Anexo J: Coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para o revestimento beneficiado por 12 horas, com a carga aplicada de 10N.



Anexo K: Coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para o revestimento beneficiado por 12 horas, com a carga aplicada de 15N.



Anexo L: Coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio para o revestimento beneficiado por 12 horas, com a carga aplicada de 20N.